



TITLE:

アルカリ土類金属を含む銅酸化物
の高圧合成とその特性(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

小林, 斉也

CITATION:

小林, 斉也. アルカリ土類金属を含む銅酸化物の高圧合成とその特性. 京都大学, 1998, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135322>

RIGHT:

アルカリ土類金属を含む銅酸化物の 高压合成とその特性

京都大学大学院 理学研究科

化学専攻 固体化学分科

小林 齊也

目次

第 1 章	序章	1
1 . 1	銅酸化物超伝導体	1
1 . 1 . 1	銅酸化物超伝導体の発見	1
1 . 1 . 2	銅酸化物超伝導体の結晶構造	3
1 . 1 . 3	キャリア導入と超伝導	4
1 . 1 . 4	頂点イオンの役割	4
1 . 2	低次元磁性体	5
1 . 2 . 1	鎖化合物	5
1 . 2 . 2	はしご化合物	6
1 . 3	新物質探索と高压合成	8
1 . 3 . 1	状態図的研究	8
1 . 3 . 2	A-Cu-O 系状態図	9
1 . 3 . 3	高压力の意義	10
1 . 4	研究の目的	12
第 2 章	実験方法	15
2 . 1	高压合成および高酸素処理	15
2 . 2	結晶構造解析	16
2 . 3	磁化率測定	17
2 . 4	抵抗率測定	17
2 . 5	結晶形状観察および組成分析	17
2 . 6	水素還元法による酸素量の決定	17
第 3 章	頂点塩素を持つ銅酸化物 (Ca,Na) ₂ CuO ₂ Cl ₂	18
3 . 1	目的	18
3 . 2	実験方法	18

3.3	結果と考察	20
3.3.1	結晶構造	20
3.3.2	超伝導性	24
3.3.3	正孔導入による構造変化	26
第4章	高圧下における A-Cu-O 系状態図の研究	27
4.1	目的	27
4.2	実験方法	27
4.3	結果と考察	27
4.3.1	SrO-CaO 系の相関係	27
4.3.2	CaO-CuO 系の相関係	28
4.3.3	SrO-CaO-CuO 系の相関係	29
4.3.4	無限層化合物	30
4.3.5	量子スピンはしご化合物	33
4.3.6	4 本足以上のはしご化合物の合成	33
4.3.7	Ca:Cu=1:1 組成での相関係の圧力温度依存性	36
4.3.8	CaCuO ₂ (II) の結晶構造	37
第5章	はしご化合物 LaCuO _{2.5} の構造と磁性	44
5.1	目的	44
5.2	実験方法	45
5.3	結果と考察	45
第6章	まとめ	51
付録		52
1	緒言	52
2	実験方法	53
3	結果	54

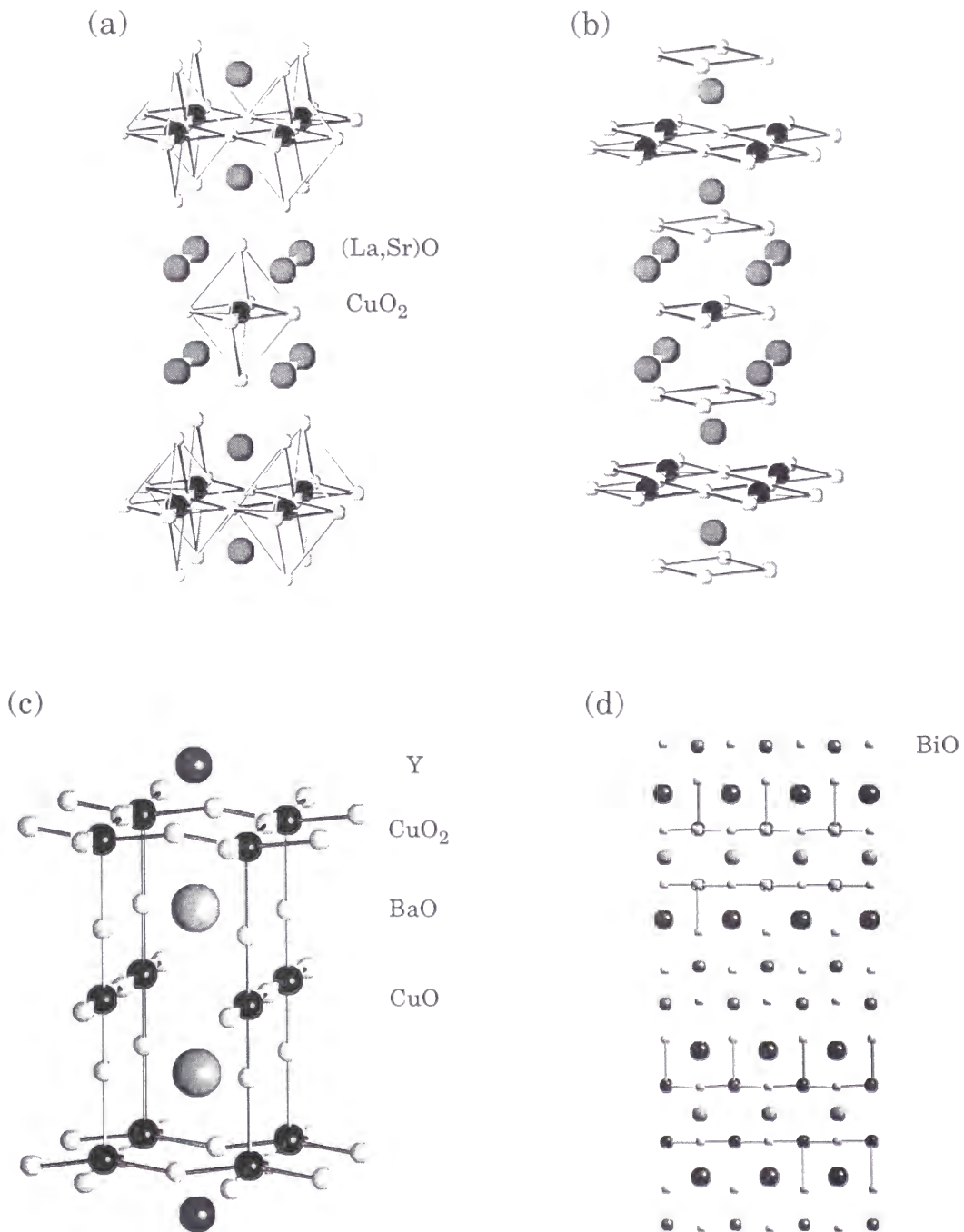
第1章 序章

1.1 銅酸化物超伝導体

1.1.1 銅酸化物超伝導体の発見

1986年のBednortzとMüllerによる銅酸化物超伝導体の発見以来、はや11年の月日が経とうとしている。それ以前、最高の超伝導臨界温度 T_c 値を示していたのは1970

年代後半に発見された $Nb_3Ge(T_c \sim 23K)$ であった。初めて発見された銅酸化物超伝導体 $(La,Ba)_2CuO_4$ は $30K$ を越える T_c を示し、その後1年足らずの間に窒素温度を越える T_c を有する銅酸化物高温超伝導体が発見されいわゆる”超伝導フィーバー”となった。今日までに合成された代表的な銅酸化物超伝導体は、 $(La,Sr)_2CuO_4(La214)$ 、 $(Nd,Ce)_2CuO_4(Nd214)$ 、



(図 1-1)

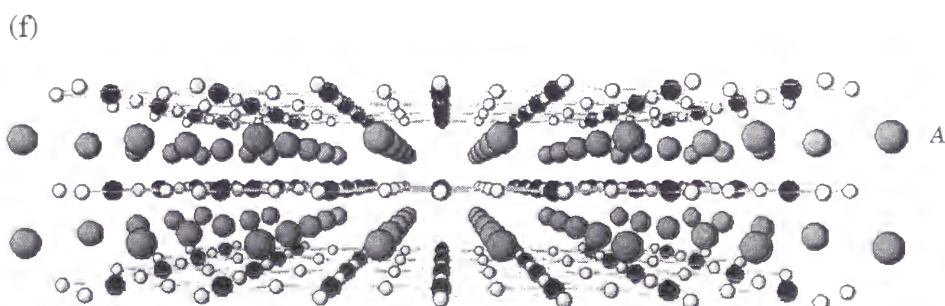
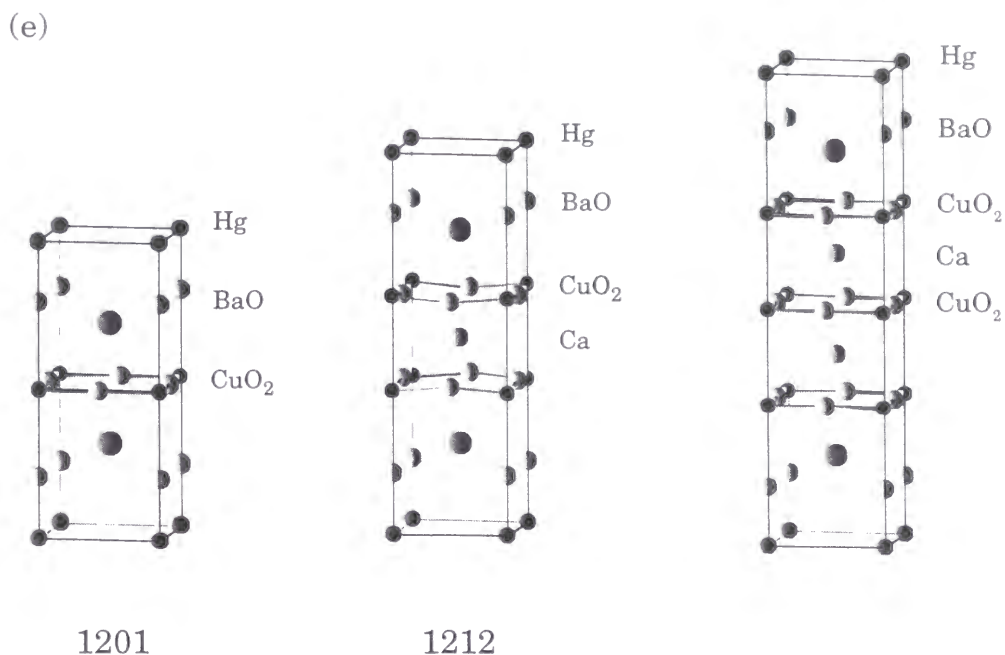


図 1-1 (a) La214、(b) Nd214、(c) Y123、(d) Bi2212、(e) Hg1201, Hg1212, Hg1223、(f) 無限層化合物 (ACuO_2 ; A はアルカリ土類金属元素) の結晶構造。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (Y123) と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ と $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ の Y 系、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n = 1, 2, 3$) (Bi 系)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) (Tl 系)、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_z$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) (Hg 系) であり、 T_c が 130K を越すものもいくつか報告されている。図 1-1 に含んでいるものである。高温超伝導はこの 2 次元 CuO_2 面上で起こると考えられている。この CuO_2 面をイオン結晶モデルの立場で考えると、形式電荷状態は $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ と書

ける。それぞれの最外殻軌道と電子数は Cu^{2+} では $3d^9$ 、 O^{2-} では $2p^6$ である。 Cu^{2+} の $3d^9$ 電子配置は $t_{2g}^6 e_g^3$ と全ての最外殻軌道が埋まるのに1個の電子が足りない（各Cuサイトに1個の正孔が存在する）状態で、つまり、スピン量子数 $S=1/2$ の状態にある。正孔は強いクーロン相互作用によってCu原子上に局在しており、スピン間には強い反強磁性相互作用が働く。このため2次元 CuO_2 面は反強磁性絶縁体となっているから、電気伝導性を与えるにはキャリアの導入が必要となる。 CuO_2 面に導入するキャリアが正孔か電子かによって電子相図は大きく異なることが知られている。図1-2に基本的によく似た結晶構造を持つ2つの化合物 (La214とNd214) にキャリアを導入したときの電子相図 [1-1] を示した。超伝導性はそれぞれLa214では La^{3+} 位置へ Sr^{2+} を導入することで、また、Nd214では Nd^{3+} 位置への Ce^{4+} を導入することで現れる。キャリアは、前者では正孔、後者では電子である。まず注目して欲しいのは、どちらの母体化合物も $\sim 250\text{K}$ のネール温度 T_N を持つ反強磁性体であることだ。超伝導が正孔導入に

よって起きる場合、数%のキャリアを導入するだけで長距離磁気秩序が崩れさる。さらに導入すると、高温域で金属としては異常な振る舞い（例えば、電気抵抗率 ρ が広い温度範囲で温度 (T) に比例する）をし、低温領域では超伝導が出現する。高キャリア濃度域では、フェルミ液体で説明できる（電気抵抗率 ρ が T^2 に比例する）ふつうの金属となる。電子導入型超伝導体の場合これとはかなり様子が異なる。超伝導状態が現れるまで、かなり広いキャリア濃度域で反強磁性磁気秩序が存在している。また、非常に狭いキャリア濃度域でしか超伝導が認められない。現在、知られている銅酸化物高温超伝導体のほとんどが前者の正孔導入型である。上記の $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ の電子相図は他のY系などの正孔導入型超伝導体にも本質的に適用できる。

1.1.2 銅酸化物超伝導体の結晶構造

銅酸化物高温超伝導体の結晶構造は5種類の層から構成されていると考えると理解しやすい [1-2]。それらは以下のように整理されている。

- (1) 基本的に大きい金属イオン (A) と酸素イオン (O) からなる AO 層 (a 層と呼ぶ)
- (2) Y系超伝導体に見られるような CuO_2 鎖 (b 層と呼ぶ)
- (3) 金属のみからなる層 (c 層と呼ぶ)
- (4) 酸素のみからなる層 (d 層と呼ぶ)
- (5) 2次元 CuO_2 面 (e 層と呼ぶ)

この5種類の層の組み合わせによって既知の全ての銅酸化物高温超伝導体の結晶構造を表せる。例えば、 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ は $\cdots(\text{La,Sr})\text{O}/\text{CuO}_2/(\text{La,Sr})\text{O}\cdots$ といった層状構造をとっている (図1-1) が、上の分類法を用いると $\cdots a$ 層 / e 層 / a 層 \cdots となるし、 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ は $\cdots \text{O}/(\text{Nd,Ce})/\text{O}/\text{CuO}_2/\text{O}/(\text{Nd,Ce})/\text{O}\cdots$ で $\cdots d$ 層 / c 層 / d 層 / e 層 / d 層 / c 層 / d 層 \cdots といった具合になる。また、無限

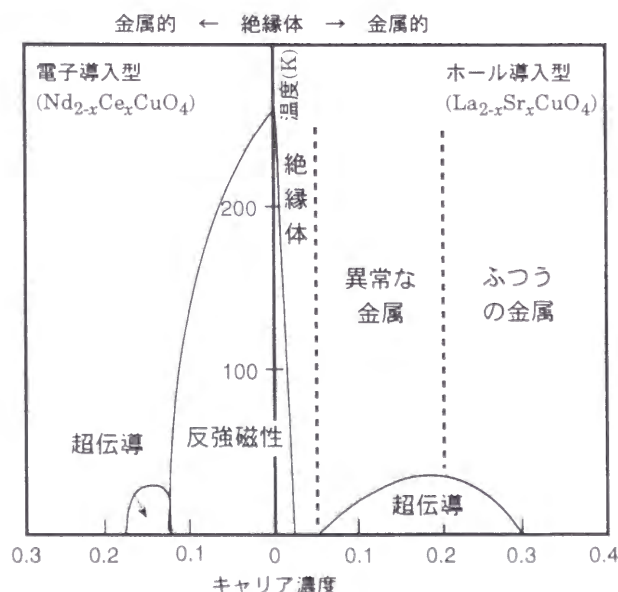


図1-2 正孔導入型超伝導体La214と電子導入型超伝導体Nd214の電子相図のキャリア濃度依存性

層化合物である SrCuO_2 ならば $\cdots\text{Sr}/\text{CuO}_2/\text{Sr}\cdots$ なので $\cdots c$ 層 / e 層 / c 層 \cdots 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ならば $\cdots c$ 層 / e 層 / a 層 / b 層 / a 層 / e 層 / c 層 \cdots である。Hg系を考えると $\text{Hg1212}(n=2)$ では $\cdots\text{Hg}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Ca}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{Hg}\cdots$ 、 $\text{Hg1223}(n=3)$ では $\cdots\text{Hg}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Ca}/\text{CuO}_2/\text{Ca}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{Hg}\cdots$ という各層によって構成されているがこれらは $\cdots c$ 層 / a 層 / e 層 / c 層 \cdots / c 層 / e 層 / c 層 \cdots / c 層 / e 層 / a 層 / c 層 \cdots という型で表すことができる。 CuO_2 面が1枚増加するごとに1枚のCa層が CuO_2 面間に挟み込まれる仕組みで、またその両端にBaO層とA層（Hg系ならばHg層）が存在するだけで構造が成り立っている。換言すれば、A層の金属元素さえ変えれば多種多様な複数の CuO_2 面を持つ超伝導体が産まれてくるはずであるし、事実、Hg以外にもTl、(Cu,C)やAlなど数多くの元素を導入でき、しかもその全てが超伝導性を示すことが知られている。

1.1.3 キャリア導入と超伝導

2価のCuイオンを有する CuO_2 面は、もともと、反強磁性絶縁体であり、電気伝導性を付与するためには、半導体で行われているようなキャリア導入が必要となる。銅酸化物超伝導体では電荷供給層なる層がそれを担っている。電荷供給層は化合物によって異なり、La214(Nd214)であればそれはLa(Nd)O層であるし、Y123では1次元 CuO_x 鎖が相当する。La214の場合 La^{3+} を+2の価数を持つ別の金属イオン（例えばBa, Sr, Ca）で置換することにより、 CuO_2 面に正孔を導入できる。また、Nd214では Nd^{3+} 位置を Ce^{4+} で置き換えれば電子を導入でき、超伝導を引き起こすことができる。Y123の場合 CuO_x 鎖の酸素量が変化することで正孔が導入される。酸素量は $0 \leq \delta \leq 1$ の範囲で可変であり、このときCuイオンの平均価数は+2.33~+1.67と大きく変化する

ことが知られている。Cavaらはこの化合物の酸素量もたらす超伝導特性の変化について詳しい検討を行っている（図1-3(a)) [1-3]。酸素が埋まった状態の $\delta=1$ では最高 T_c 値~90Kの超伝導体であるが、そこから酸素を抜いていくと、まず、 $\delta=0.5$ 近辺で T_c が60K程度に落ち着き、さらに酸素を抜くと $\delta < 0.4$ で超伝導体ではなくなるという非常に系統的な結果が得られている。これは CuO_2 面の正孔キャリア濃度が酸素量によって上手く制御されていることを意味している、図1-2に示した $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ の電子相図によって理解される。

1.1.4 頂点イオンの役割

一般に、全ての正孔型超伝導体は頂点酸

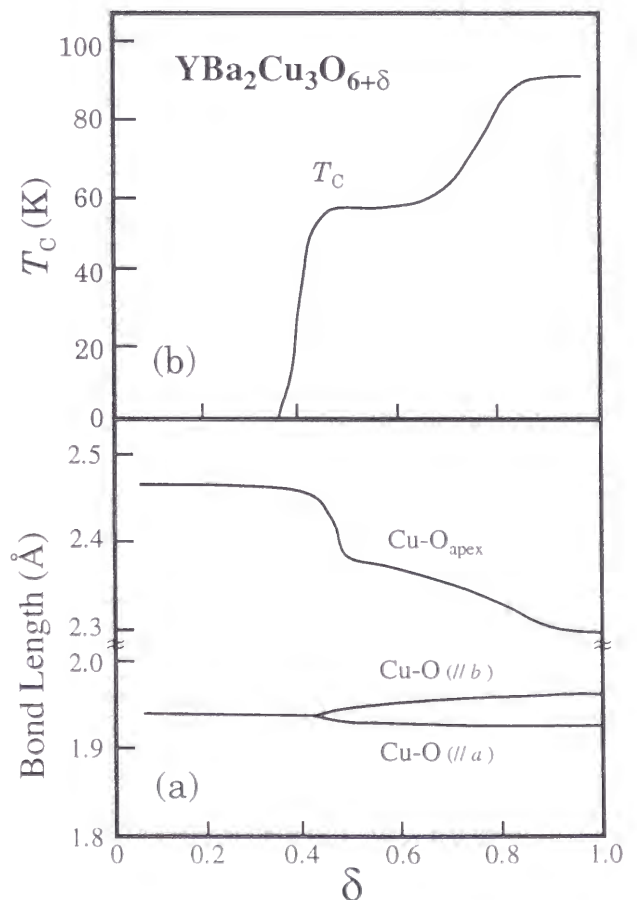


図1-3 Y123の含有酸素量による銅イオンと各酸素イオンとの結合距離(a)と超伝導転移温度(b)の変化

素イオンを持つCuO₂面を有する、これまで [10]。

の様々な実験事実から、頂点酸素イオンが高温超伝導の発現に重要な役割を果たしているという見方がある。例えば、超伝導が出現するとき、静的あるいは動的な局所構造の異常、変化が指摘されている [1-4~7]。Y123について図1-3(b)に示したように、酸素導入によって正孔を供給すると、頂点酸素(O_{apex})が顕著にCuO₂面のCuイオンに近づいていく [1-3]。この変化は同様に頂点酸素を持つLa214系などでも認められている。Cu-O_{apex}結合距離は $0.4 \leq \delta \leq 0.5$ 、 $\delta \sim 0.8$ において急に変化し、これはT_c値の酸素量による変化に合致している。

一方、塩素を含む化合物ACuO₂Cl₂ (A = Ca, Sr, Ba) [1-8] は、La₂CuO₄と同じ結晶構造を有するが、頂点酸素イオンが全て塩素イオンで置き換わっている。これらの化合物が超伝導性を示さなかったことも頂点酸素イオンの重要性を信じる理由の1つであった。これに対して、Azumaらは、高压合成法を用いて、頂点酸素イオンを持たない無限層化合物の超伝導化に成功した [1-9]。一方、Al-Mamouriらは、頂点イオンが全てフッ素イオンであるSr₂CuO₂F_{2+δ}においてT_c=46Kの超伝導を報告している [1-

1.2 低次元磁性体

1.2.1 鎖化合物

まず、鎖化合物の結晶構造に関して考察する。結晶中のCuO₄四角形のつながり方をまとめると以下のように分けられる。

- (i) CuO₄四角形が互いに、頂点を共有した1次元鎖
- (ii) (i)の1次元鎖2本が辺を共有し結合したジグザグ鎖
- (iii) CuO₄四角形が互いに、辺を共有した1次元鎖

これらの構造を視覚的に理解するため、(Sr,Ca)₂CuO₃ (i) と (Sr,Ca)CuO₂ (ii)、およびCa_{0.85}CuO₂ (iii) をそれぞれの代表例として図1-4に示した。(Sr,Ca)₂CuO₃ (図1-4(a)) は、CuO₄四角形を頂点共有させながらつなげた1次元鎖を持つ酸素欠損K₂NiF₄型の化合物である。この化合物には強い反強磁性相互作用が鎖内に存在している。(Sr,Ca)CuO₂ (図1-4(b)) も頂点共有した1次元鎖を持つが、2本鎖が辺を共有し結合しているため、銅原子の並び方に着目してみるとジグザグに連なるような構造になっている。Ca_{0.85}CuO₂ (図1-4(c)) はNaCuO₂型

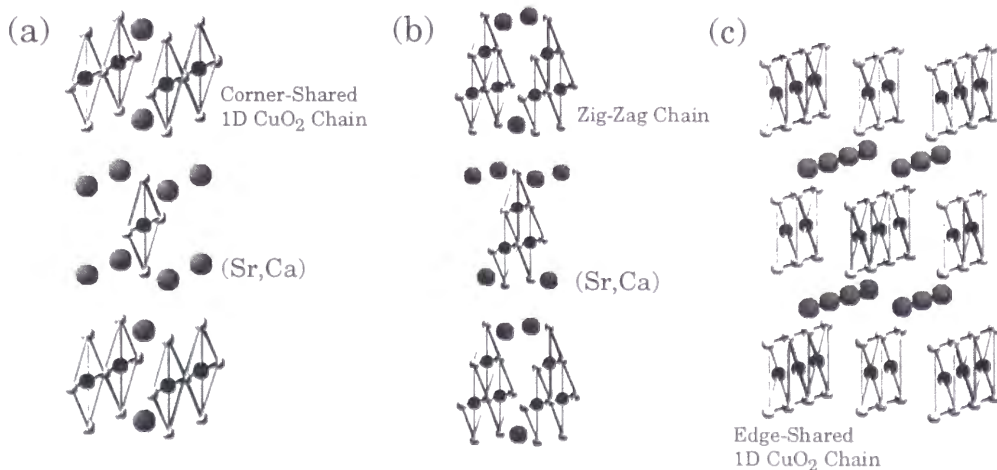


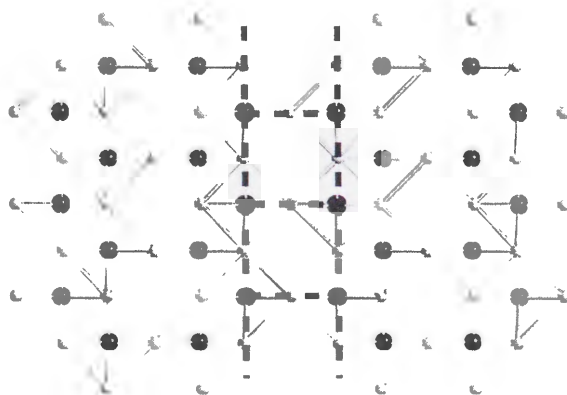
図1-4 代表的な低次元磁性体の結晶構造 それぞれは(a) Sr₂CuO₃、(b) SrCuO₂、(c) Ca_{0.85}CuO₂である

の辺を共有し結合させた1次元鎖を持っている。 $\angle\text{Cu-O-Cu} \sim 90^\circ$ であるためCu間相互作用は(i)あるいは(ii)型の鎖内の相互作用に比べてかなり小さいと考えられている。この $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ のCu-O-Cuがなす角度は $\sim 85^\circ$ で、スピンパイエルス転移を起こす1次元鎖を持つ CuGeO_3 ($\sim 99.7^\circ$)よりかなりCu間が狭まっている。この化合物と同じ NaCuO_2 型構造を有するものには、 NaCuO_2 [1-11] の他に、 KCuO_2 [1-12] をはじめ、 LiCuO_2 [1-13] や、 $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ の一部を希土類元素などで置換した $\text{Ca}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ ($M = \text{Y, Gd, Nd}$) [1-14] や、最近報告された $\text{Sr}_{0.73}\text{CuO}_2$ [1-15] など数多くある。またその構造の結晶系は、A位置が小さな半径のイオンの場合で単斜晶系、ある程度大きいと斜方晶系となる。

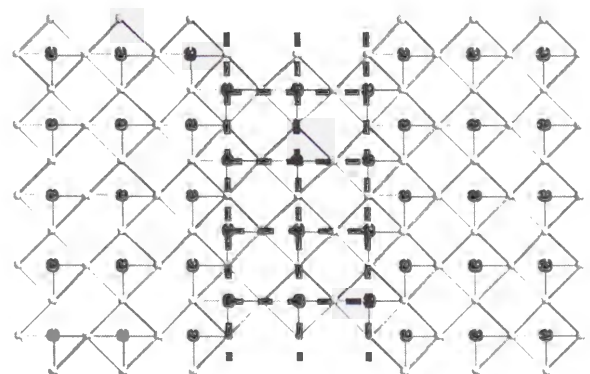
1.2.2 はしご化合物

「はしご」化合物の名前の由来は、それら自身のCu-Oネットワークの組み方に起因している。銅酸化物として初めて擬1次元

はしご化合物として発表された SrCu_2O_3 や $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ [1-16] を例に挙げ、そのCu-Oネットワークについて検討してみる 図1-5にそれぞれのCu-O面を描いた。 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の持つ1次元鎖を、 SrCu_2O_3 では2本、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では3本、それぞれ頂点共有するように並べると(図中の破線を目安にする) はしご状の構造ができあがる。鎖の方向は「はしごの足」、鎖間のCu-O-Cu結合方向は「はしごの横木」と呼称されている。また、これら2つの化合物はそれぞれの足の本数より、前者では2本足はしご化合物、後者では3本足はしご化合物と呼ばれている。隣り合うはしご同士は辺を共有させながら結合している。結合部分だけを取り出して考えると SrCu_2O_3 に含まれているジグザグ鎖がまさにそれである。磁気的な相互作用は、はしご内で強く、はしご間では弱いため、これらの格子はスピンはしごとみなされる。立体的な結晶構造は、 $\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$ はしご面(SrCu_2O_3 では Cu_2O_3 面、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ では Cu_3O_5 面； n ははしごの



SrCu_2O_3



$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$

図1-5 2本足はしごの SrCu_2O_3 と3本足はしごの $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のCu-Oネットワーク 黒丸が銅イオン、白丸が酸素イオンをそれぞれ表す。強い相互作用が働いていると考えられているCu-Cu間を破線で結んである

足の本数に匹敵する) がアルカリ土類金属 (A) だけからなる層によって挟み込まれ、さらに、その上下を $\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$ はしご面が積層するといった単純なものである。

高圧合成によって初めて得られたこれらのスピンはしご化合物の発見は、以下に述べる理論的研究 [1-17] と結びつき銅酸化物の新たな研究分野を開拓した。スピンはしごは、従来多くの研究が行われてきた1次元鎖と2次元 CuO_2 面を有する銅酸化物超伝導体をつなぐ中間的な格子である。理論的研究から予想される基底状態は両者の間で連続的につながらず、はしごの足の本数の偶奇によって本質的に変化する。偶数本の足からなるはしご化合物では、スピン間の1重項相関が強く基底状態はスピン液体状態で磁気励起にスピンギャップを有する。しかし、奇数本の足では、1次元鎖と本質的に類似していて、基底状態は一重項スピン液体状態ではあるけれどギャップはない。こ

LaCuO_{2.5}

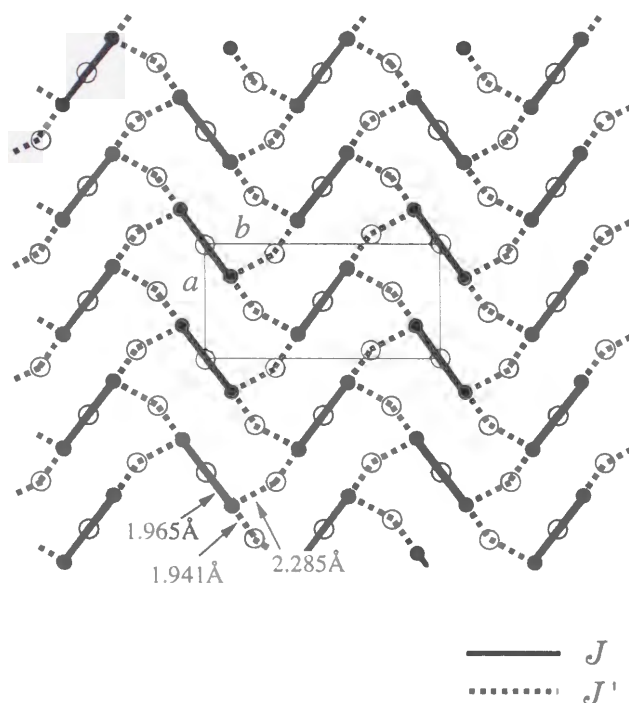


図1-6 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の Cu-O ネットワーク、はしご内の相互作用 (J) は実線、はしご間の相互作用 (J') は破線で示した。

れらの基底状態は実験的にも確かめられている。ところが、この理論の最も注目すべき点は、偶数足のはしご化合物にキャリアを導入したときに有限のギャップが生き残り、超伝導相関が電荷密度波 (CDW) 相関よりも強くなり、超伝導性が認められる可能性があると言っているところである。最近まで実際に存在するはしご化合物でキャリア導入ができなかったため、実験による超伝導発現の予言の立証はできていなかった。しかし、高圧下において初めてキャリア導入できる2本足はしご化合物 $(\text{La,Sr})\text{CuO}_{2.5}$ [1-18] が合成されたことによって事態は進展した。この結晶構造を図1-6に示す。2本足の Cu_2O_3 はしごが規則正しく並んでいる ($\text{CaMnO}_{2.5}$ 型酸素欠損ペロブスカイト構造)。はしごの足は紙面の上下に向かって伸びており、面間は La (あるいは Sr) 原子によって分離されている。キャリア導入を行っていない $\text{LaCuO}_{2.5}$ のはしご面内の Cu-O 間結合距離は足および横木方向でそれぞれ 1.965 Å および 1.941 Å、また、はしご間の Cu-O 間結合距離は 2.285 Å である [1-19]。この結合距離より、発見当初は、はしご間の相互作用が無視できる量子スピンはしご化合物として考えられていた [1-18]。この化合物は2本の足を持っているため理論的にはキャリアとしての正孔を導入することによって超伝導が発現するはずである。ところが、正孔を導入しても超伝導は現れず、絶縁体-金属転移が認められるのみであった [1-18, 19]。この原因について、その後に NMR (核磁気共鳴測定)、バンド計算、ARPES (光電子分光測定) や μSR (ミュオンスピン共鳴測定) などによって検討された [1-20~23]。それらを統合すると、1つのはしご内の Cu 原子に対して隣接した別のはしご面内の両端の酸素が頂点酸素の役割を担うことによって3次元磁気秩序が生まれ、結果として、理論的

に予測されている超伝導が発現しないとされている。また、はしご間のなす角度にも注目すべきで、それによってはしご間の相互作用の大きさは大きくも小さくもなると予想されている [1-24]。LaCuO_{2.5}は何らかの方法ではしご間の相互作用を弱めることができれば量子スピンはしご化合物として扱うことができる化合物である。

つい最近になって、擬1次元的なほぼ平面の2本足はしご面 (SrCu₂O₃の持つCu₂O₃面そのもの) を構造に含みながら、もともとドーピングされている化合物 (Ca,Sr)₁₄Cu₂₄O_{41±δ}が高圧下で超伝導を示すことが報告されている [1-25]。ただ、この化合物は2本足はしご面の他にCa_{1-x}CuO₂(x~0.15)の持つエッジ共有した1次元鎖を持ち (図1-4(c))、これら互いに結晶学的にマッチしない2つの副格子が重なり合って構成されているミスフィット化合物であるため本質的に非整合構造となっている。また、酸素の不定比性を持つ。よって、本質的な結晶構造の解析が非常に難しく、また、高圧下において初めて超伝導が見出されること

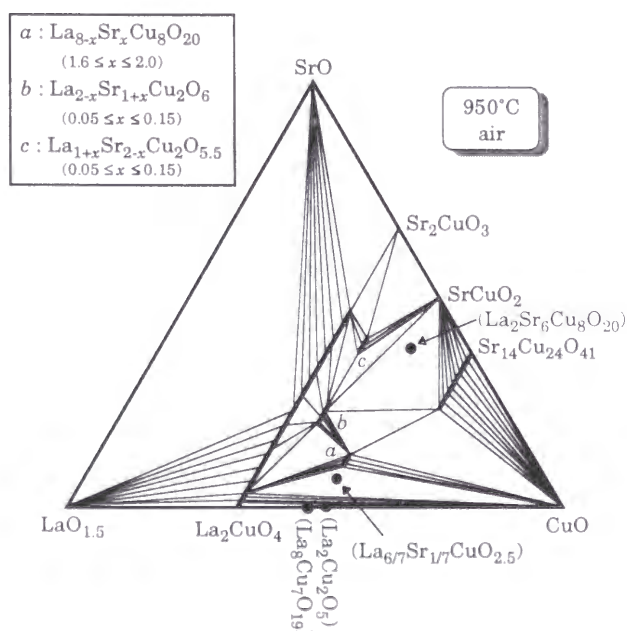


図1-7 LaO_{1.5}-SrO-CuO系の空气中950°Cでの平衡状態図 [1-26]

が障壁となり、はしご面での本質的な超伝導であるかどうか不明な点がある。現在、精力的な実験が行われている。

1.3 新物質探索と高圧合成

1.3.1 状態図的研究

平衡状態図は、物質合成のための地図であり、物質探索、良質試料合成のための重要な基礎データとなる。銅酸化物超伝導体を含む数多くの系については、信頼性の高い平衡状態図が得られている。代表的なLa-Sr-Cu-O系では、図1-7のような平衡状態図が報告された [1-26]。この系にはLa214の他にもう一つの超伝導体としてLa_{2-x}Sr_{1+x}Cu₂O_z (0.05 ≤ x ≤ 0.15)が含まれている。この研究が行われた950°Cにおいては、SrCuO₂や、Sr₂CuO₃、(Sr_{1-x}La_x)₁₄Cu₂₄O_z (0 ≤ x ≤ 0.4)、La_{2-x}Sr_{1+x}Cu₂O_z (0.05 ≤ x ≤ 0.15)、La_{1+x}Sr_{2-x}Cu₂O_z (0.05 ≤ x ≤ 0.15)、La_{8-x}Sr_xCu₈O_z (1.6 ≤ x ≤ 2.0)などの2つの

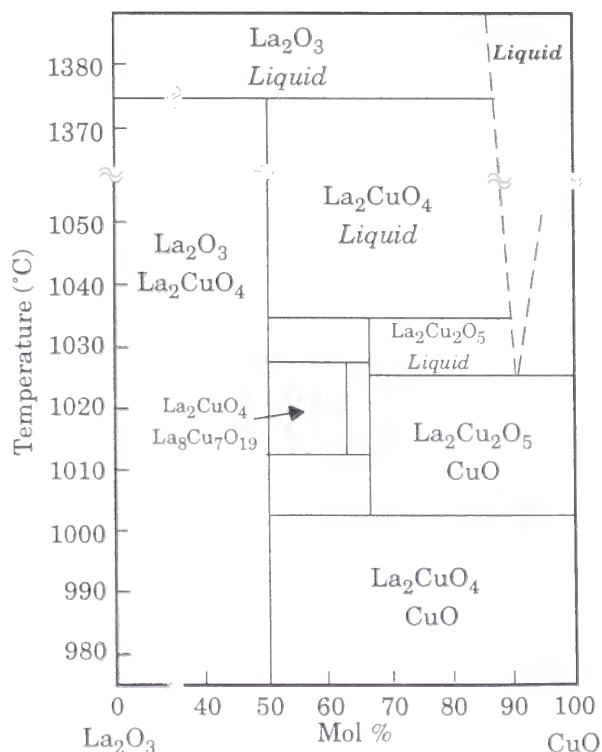


図1-8 LaO_{1.5}-CuO系の空气中での平衡状態図 [1-27]

化合物および4つの固溶体がこの系には存在する。擬3元系化合物の $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_z$ や $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ は、はしご構造を自身に持っている点で興味深い。擬2元系の La-Cu-O 系についてはさらに詳しい検討がなされ3年ほど前に完全なものが報告されている(図1-8) [1-27]。それまでこの擬2元系で知られていた化合物は La_2CuO_4 だけであり非常に単純な状態図が一般に知られていたがさらに2つの化合物 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ と $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ が報告された。

1.3.2 A-Cu-O 系状態図

ほとんどの高温超伝導体にはアルカリ土類金属元素が含まれていることから A-Cu-O 系は特に重要な系として位置付けられている。図1-9に Sr-Cu-O 擬2元系の常圧下での相関係 [1-28] を示す。この系には Sr_2CuO_3 と SrCuO_2 そして $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ の3つの化合物の存在が知られている。 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_z$ は $955\pm4^\circ\text{C}$ で SrCuO_2 と CuO に、 SrCuO_2 は $1085\pm5^\circ\text{C}$ で Sr_2CuO_3 と液相に、 Sr_2CuO_3 は $1225\pm5^\circ\text{C}$ で SrO と液相にそれぞれ分解する。一方、 Ca-Cu-O 系で

は $\sim 800^\circ\text{C}$ までは Ca_2CuO_3 および $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ が化合物として存在している(図1-10) [1-29]。温度が 800°C を越え $\sim 950^\circ\text{C}$ までの領域では後者の化合物は Ca_2CuO_3 と CuO に分解する。ところが、 $985\pm5^\circ\text{C} \leq T \leq 1018\pm2^\circ\text{C}$ の狭い温度域では Cu が多い組成域で新たに CaCu_2O_3 なる化合物が生成する。この化合物は $\sim 1018^\circ\text{C}$ 以上で分解してしまう。 Ba-Cu-O 系に関しては上に記した超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ が存在する Y-Ba-Cu-O 系に付随した形で合成時の酸素分圧なども考慮に入れられ熱心に研究が行われている [1-30~33]。図1-11にその代表として空気中、常圧下での平衡状態図を示した。低温域で BaO/BaO_2 の相関係が絡み複雑である。 $\sim 540^\circ\text{C}$ まで化合物は Ba_2CuO_3 と $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の2相が存在するが、それ以上の温度域になると BaCuO_2 が出現する。図中で Ba_2CuO_3 に A および B の2相が存在するように示してあるが、この論文 [1-30] 中には書かれていないが炭酸基が A 相に含まれていて、組成式は $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ と表される化合物であることが予想される。系に Ba が含まれると炭酸基が構造に含まれ

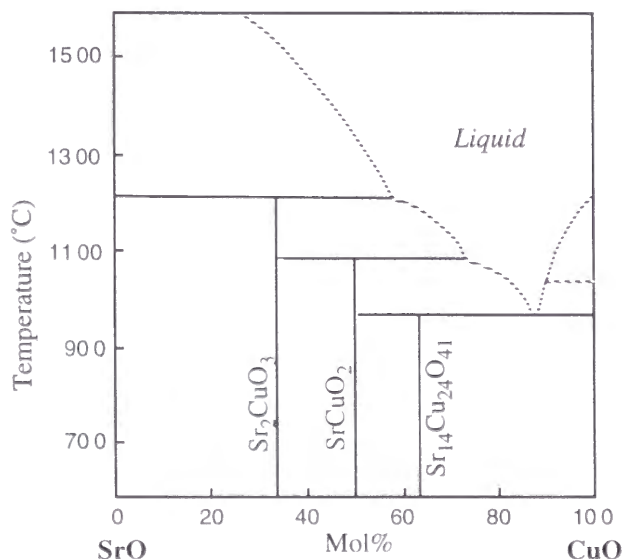


図1-9 SrO-CuO 系の空気中での平衡状態図 [1-28]。

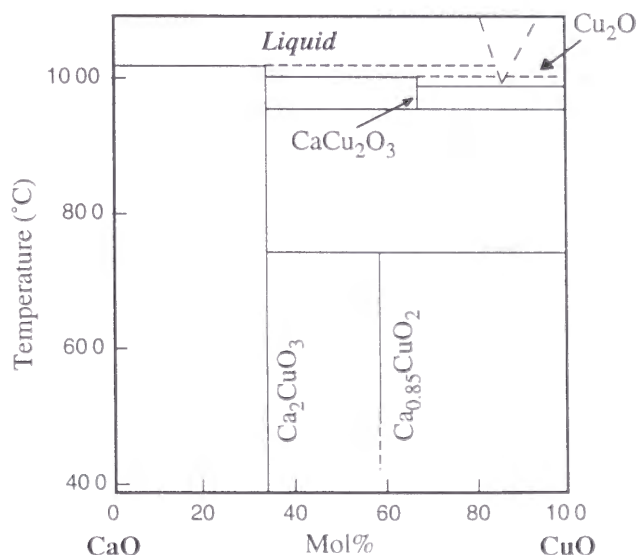


図1-10 CaO-CuO 系の空気中での平衡状態図 [1-29]

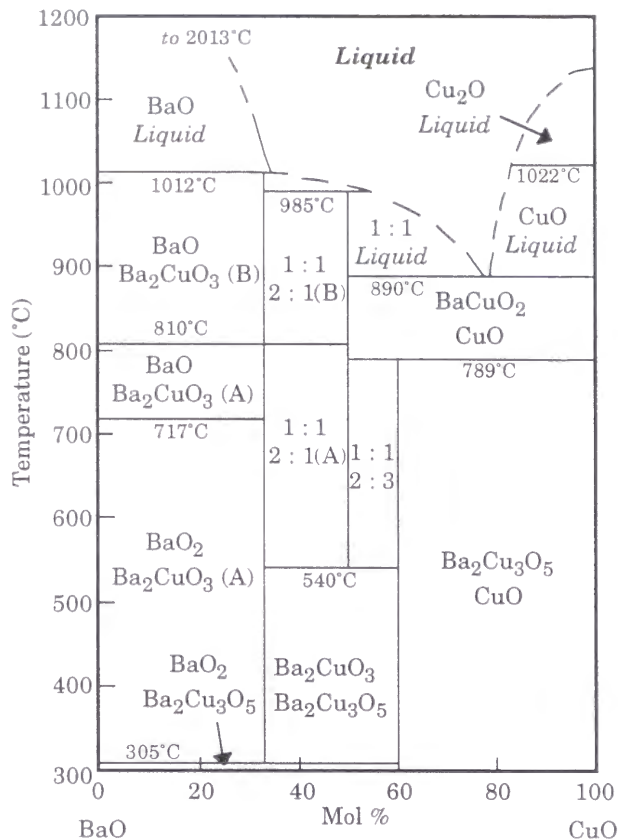


図 1-11 BaO-CuO 系の空気中での平衡状態図 [1-30]。

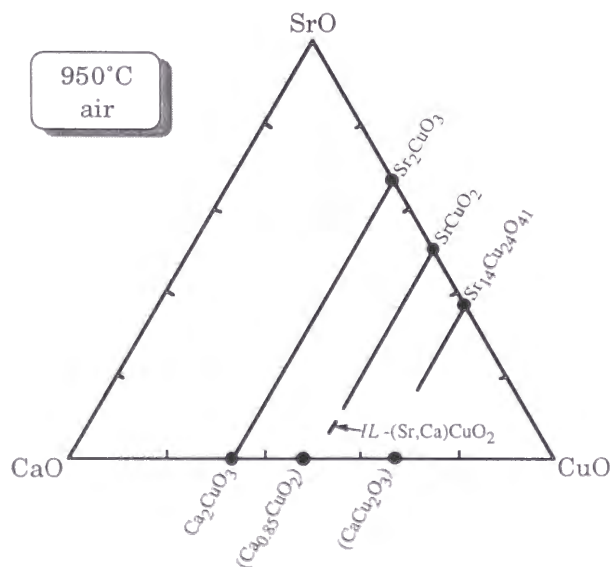


図 1-12 SrO-CaO-CuO 系の空气中 950°C での平衡状態図 [1-34]。太線は固溶体を表す。IL は無限層 (Infinite Layered) 化合物を意味する。

ることはしばしばあることである

図 1-12 に常圧下、950°C における SrO-CaO-CuO 擬 3 元系の状態図を示す [1-34]。この系には、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [1-35]、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.75$) [1-36]、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0.86 \leq x \leq 0.9$) [1-37, 38]、 $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ ($x \sim 0.15$) [1-39]、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [1-40]、 CaCu_2O_3 [1-41] の 6 つの化合物あるいは固溶体が確認されている。

1.3.3 高圧力の意義

圧力は化合物の生成にさまざまな影響を与える。超高圧力が無機物質合成手段として広く取り入れられるようになったのは比較的近年のことである。その大きな動機は 1955 年におけるダイヤモンドの超高温高压合成の成功にあったことはいまでもない。これをきっかけに、従来行われてきた常圧下での組成-温度といった 2 次元的な無機化合物の物質探索から、圧力を加えた 3 次元的な合成へと拡張する指向が生まれてきた。一方、地球内部に存在する鉱物の構成物質元素および組成、合成条件などを研究するには、高圧下での合成実験が欠かせない。その代表的な研究対象に地球マントルの主成分である $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{SiO}_4$ [1-42] が挙げられる。この化合物は $\sim 10\text{GPa}$ 以下の圧力ではカンラン石構造 (図 1-13(a)) である。ところがその圧力域を越えると、スピネル型構造 (図 1-13(b)) に相転移する。このときに 10% 弱もの密度の増加が伴っていることは特筆すべきことである。さらに、圧力が高くなり $\sim 25\text{GPa}$ 以上になると、スピネル構造からペロブスカイト構造 (図 1-13(c)) への 10% 以上の密度増加が伴う構造転移と分解 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3 + (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ が起きる。一般に高圧によって相転移を生じる場合、

- (1) 陽・陰イオンの配位数が高压相で増える
- (2) 配位数変化を伴わない構造転移が起こる
- (3) 転移の前後で電子状態が変化する

の3つの分類のいずれかに相当する。(2)の場合、転移に伴う密度増加率は10%未満で大きな変化はない。ところが、(1)と(3)の場合、10%以上の密度増加率になることが多い。例を挙げると、(1)には、上記の $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ や、6配位のNaCl型(図1-13(d))の構造を持つアルカリハライド化合物が相当する。後者はクーロン力で得をする8配位のCsCl型(図1-13(e))へ多くの場合に転移する。

また、 d あるいは f 軌道に電子を持つ遷移金属元素は、比較的小さなエネルギーによってその原子に局在する d あるいは f 軌道

電子の数を変化させることができる。そのうち、 $3d$ 遷移金属元素を含む酸化物は熱処理時の酸素分圧の制御によって容易に遷移金属イオンの原子価を変えることができ、酸素分圧を高压装置を用いて高めると異常原子価状態のイオン(例えば、 Fe(IV) 、 Fe(V) 、 Co(III) 、 Co(IV) 、 Ni(III) 、 Cu(III) 、 Ru(V) 、 Os(V) 、 $\text{Ir(V)}\dots$)を含む化合物を得ることができる。このように高压合成は、単に物理的な圧力効果を利用するだけでなく、反応に関わる元素の分圧を高めることができ、さらには、融点は一般に高压力下で高くなるので、常圧下では液相領域になってしまうような温度域で固相反応を行うことができる。

このような圧力の効果は、銅酸化物にも適用することができる。 CuO_2 面を有する銅酸化物に対してこの高压合成法を用いたのは、1989年のTakanoらの研究に始まる。彼らは、まず、常圧下に存在する無限層化合物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0.86 \leq x \leq 0.9$) (図1-1(f))に目を付け、高压下においてアルカリ土類金属(A)イオンのサイズをさまざまに変化させその固溶限を探った。その結果、6GPaでは ACuO_2 の組成において $A = \text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1} \sim \text{Sr} \sim \text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}$ の幅広い組成域にこの銅酸化物が存在することを明らかにした[1-43]。A位置の平均イオン半径でいえば $1.13\text{\AA} \sim 1.26\text{\AA} \sim 1.31\text{\AA}$ と非常に幅広い。また彼らは電子導入によって超伝導を示す頂点酸素を持たない K_2NiF_4 型の Nd_2CuO_4 と類似構造でありながら、Nd位置が小さな遷移金属などのイオンで構成されている R_2CuO_4 ($R = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm}$)を高压下で合成している[1-44]。同じ構造を持ちながら常圧下で生成できる Pr_2CuO_4 、 Sm_2CuO_4 、 Gd_2CuO_4 などは、希土類イオンと酸素イオンとの比(r_R/r_O)は ~ 0.73 以上の値を持つのに対して、これらは、最低0.692とかなり小さい。さらに、常圧下では得られない新しい構造をと

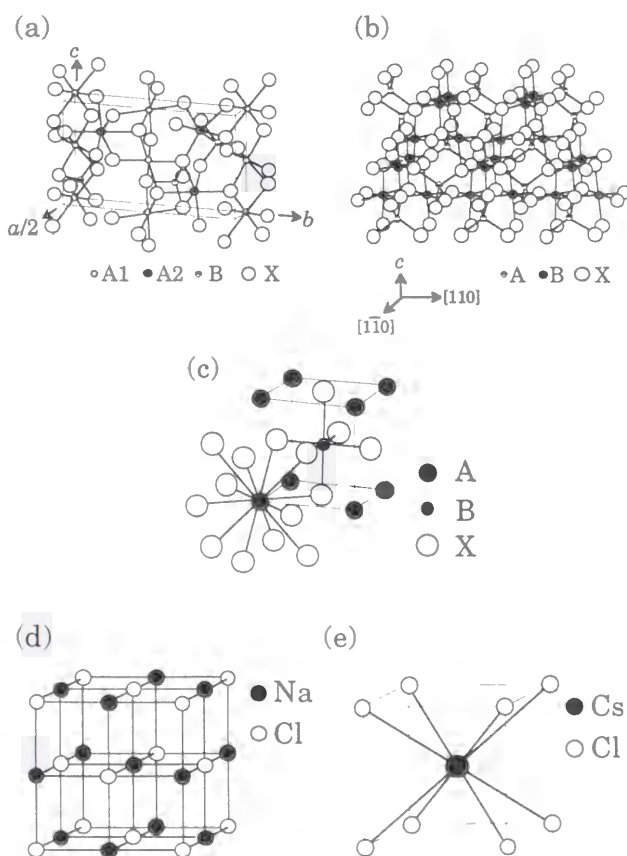


図1-13 酸化物の基本的概念によく用いられる化合物の結晶構造 (a)カンラン石構造、(b)スピネル構造、(c)ペロブスカイト構造、(d)NaCl型構造、(e)CsCl型構造。

る SrCu_2O_3 や $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ などの低次元量子スピンはしご化合物 [1-16] が高压下で発見されたことなどにより、高压下で銅酸化物を合成することが一般に行われるようになってきた。

このように、銅酸化物に対しても、高压合成法を用いることが化合物安定領域あるいは大きな密度を持った新物質の合成に効果を発揮することは明らかであり、また結晶化学的に興味深い化合物が存在していることも注目すべきである。

1.4 研究の目的

本研究の目的は、主に高压合成法を用いた物質探索、合成を通して銅酸化物高温超伝導体を含む銅酸化物全般の結晶化学について新たな知見を得るとともに組成・構造と物性の関わりを明らかにすることにある。以下の3つのトピックスについて研究を行った。

(1) $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の超伝導化

(2) A-Cu-O 系の高压下での状態図の作製と新物質探索

(3) はしご化合物 $\text{LaCuO}_{2.5}$ における元素置換と磁性

まず、(1)では銅酸化物高温超伝導の発現に関わる問題として取り上げられている頂点酸素の役割を検討するために、頂点酸素位置が全てハロゲン元素で置き換えられた化合物に正孔をキャリアとして導入することで超伝導化を試みた。その結果、母体化合物 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ へのNa導入によって高温超伝導が発現することが明らかとなった。超伝導転移温度 T_c は最高 28.5K で、同じ K_2NiF_4 型の頂点酸素を持つ高温超伝導体の $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ や $(\text{La}, \text{Ca})_2\text{CuO}_4$ の T_c とほぼ同じである。Na置換に伴う結晶構造や物性の変化について詳しく検討を行った。

(2)では、Sr-Ca-Cu-O系において高压下での状態図の作製を行った。銅酸化物に

おいて高压下での状態図作製の研究はほとんど行われていないことから基礎データを得るという意味で極めて重要である。本実験では 1.8G~8GPa の高压下、850~1350°C の温度域においてこの擬3元系について検討を行った。高压下で安定な相とそれぞれのSr/Caの固溶限、そのときの結晶構造解析を行ったほか、新たな高压安定相である $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ を発見することができた。その単相は得ることができなかったもののED(電子線回折)、HREM(高分解能電子顕微鏡)、XRD(粉末X線回折)のリートベルト解析から今までにない新しいCu-OネットワークからなるCu-O層を持つことが分かった。

(3)では、はしご化合物として $\text{LaCuO}_{2.5}$ に着目し、高压下で各種の元素置換を行って、磁性の変化を調べた。これは、結晶構造を制御することにより、はしご間の磁氣的相互作用を変化させ、長距離磁気秩序を壊してスピン液体状態を実現しようとしたものである。La位置の一部をYやScのような小さなイオン半径を持つ元素に置換し結晶構造を変化させることによって、はしご間相互作用を弱める試みを行うと同時にSr置換による超伝導化を目指した。

以上に挙げた3つの事柄によって銅酸化物の数々の問題の一部を検討した。それぞれは以下の各章にまとめた。第3章では、頂点酸素を含まないアルカリ土類金属銅酸化物へのキャリア導入による超伝導性と結晶構造について述べる。第4章では、Sr-Ca-Cu-O系の高压下での状態図についてまとめている。第5章には、はしご構造化合物の相互作用制御と超伝導化の試みをまとめている。

参考文献

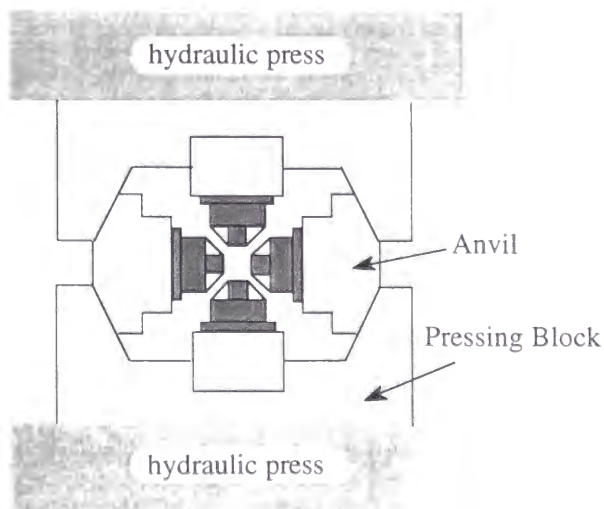
- [1-1] D. L. Cox and M. B. Maple, *Parity*, **11** (1996) 19.
- [1-2] 秋光 純, 応用物理, **60** (1991) 466.
- [1-3] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and L. W. Rupp, Jr., *Physica C*, **165** (1990) 419.
- [1-4] S. D. Conradson, I. D. Taistrick, and A. R. Bishop, *Science*, **248** (1990) 1394.
- [1-5] R. P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 2869.
- [1-6] T. Egami, *Physica C*, **185-189** (1991) 867.
- [1-7] D. Mihailovic, C. M. Foster, K. F. Voss, T. Mertelj, I. Poberaj, and N. Herron, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 237.
- [1-8] Von B. Grande and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429** (1977) 88.
- [1-9] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda, *Nature*, **356** (1992) 775.
- [1-10] M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, and M. Slaski, *Nature*, **369** (1994) 382.
- [1-11] N. E. Brese, M. O'Keete, R. B. Von Dreele, and V. G. Young, Jr., *J. Solid State Chem.*, **83** (1989) 1.; K. Hestermann and R. Hoppe, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **367** (1969) 261.
- [1-12] K. Hestermann and R. Hoppe, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **367** (1969) 249.
- [1-13] R. Berger and L. -E. Tergenius, *J. Alloys Comp.*, **203** (1994) 203.
- [1-14] P. K. Davis, *J. Solid State Chem.*, **95** (1991) 365.
- [1-15] J. Karpinski, H. Schwer, G. I. Meijer, K. Conder, E. M. Kopnin, and C. Rossel, *Physica C*, **274** (1997) 99.
- [1-16] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, *J. Solid State Chem.*, **95** (1991) 230.
- [1-17] E. Dagotto and T. M. Rice, *Science*, **271**(1996)618.
- [1-18] Z. Hiroi and M. Takano, *Nature*, **377** (1995) 41.
- [1-19] Z. Hiroi, *J. Solid State Chem.*, **123** (1996) 223.
- [1-20] S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) R11942.
- [1-21] B. Normand and T. M. Rice, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 7180.; L. F. Mattheiss, *Solid State Comm.*, **97** (1996) 751.
- [1-22] T. Mizokawa, K. Ootomo, T. Konishi, A. Fujimori, Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) R13373.
- [1-23] R. Kadono, H. Pkajima, A. Yamashita, K. ishii, T. Yokoo, J. Akimitsu, N. Kobayashi, Z. Hiroi, M. Takano, and K. Nagamine, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) R6928.
- [1-24] B. Normand and T. M. Rice, *Z. Phys. B*, **103** (1997) 181.
- [1-25] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 2764.
- [1-26] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, and C. Langereis, *J. Solid State Chem.*, **80** (1989) 276.
- [1-27] J. M. S. Shackle and A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2199.
- [1-28] N. M. Hwang, R. S. Roth, and C. J. Rawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2531.
- [1-29] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **72** (1989) 1545.
- [1-30] T. B. Lindemer and E. D. Specht, *Physica C*, **255** (1995) 81.
- [1-31] J. Kim and D. Gaskell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 753.
- [1-32] K. Singh, D. Morris, and A. Sinha, *Physica C*, **231** (1994) 377.
- [1-33] E. Paulus, G. Miehe, H. Fuess, I. Yehia, and U. Lochner, *J. Solid State Chem.*, **90** (1991) 17.
- [1-34] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 1545.
- [1-35] C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371** (1969) 325.
- [1-36] C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379** (1970) 234.
- [1-37] T. Siegrist, S. Zahurak, D. Murphy, and R. S. Roth, *Nature*, **334** (1988) 231.
- [1-38] H. Yamane, Y. Myazaki, and T. Hirai, *J. Cer. Soc. Jpn.*, **97** (1989) 143.
- [1-39] T. Siegrist, R. S. Roth, C. J. Rawn, and J. J. Ritter, *Chem. Mater.*, **2** (1990) 192.
- [1-40] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, and J. V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, **23** (1988) 1429.
- [1-41] C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **370** (1969) 134.
- [1-42] C. McCammon, *Nature*, **387** (1997) 694.
- [1-43] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miysamoto, and T. Kusaka, *Physica C*, **159** (1989) 375.
- [1-44] H. Okada, M. Takano, and Y. Takeda, *Physica C*, **166** (1990) 111.

第2章 実験方法

2.1 高压合成および高酸素処理

高压発生法には動的圧縮と静的圧縮があり、このうち後者は、圧力の媒体として流体圧縮と固体圧縮に大別される。固体圧縮を行う装置には、ピストンシリンダー型、ベルト型、ブリッジマンアンビル型、マルチアンビル型など多くの種類があるが、本実験では6面体マルチアンビル型の高压発生装置を使用した。この方法は他に比べて、試料の体積という面では不利なものの等方的な圧力が得られることが特徴である。この方式は、油圧によって上下のアンビルが正6面体型の高压セルの上下を加圧するに伴い、バケットに挟まれた他のアンビルが求心的に動いて高压セルの残りの4面に加圧するものであり、比較的均一な静水圧に近い状態で試料を処理できる。実行印加圧力の校正は、BiやBaなどの金属の圧力誘起相転移に伴う抵抗の飛びを測定することにより近似的に求めた。図2-1に本研究で使用した高压発生装置のアンビルブロック部分

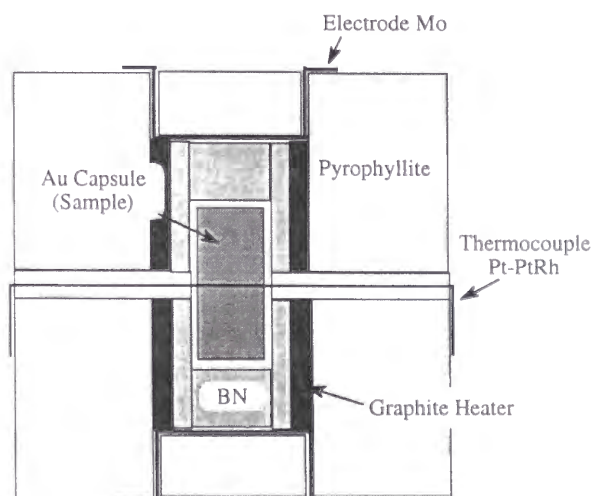


(Side view)

2-1 高压発生装置のアンビル部分 アンビルトップはタンゲステンカーバイトでできている

(TRY社製)の概略図を示した。アンビルトップ部分は1cm角の正形状のテーパ付アンビルで、平面アンビルよりも試料に集中的で均等な圧力を与えることができるようになっている。実験に使用した圧力は1.8GPa~8GPaである。

図2-2に実験に使用した高压セルを示した。圧力媒体としてパイロフィライトを用いた。パイロフィライトは組成式 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_n$ の含水鉱物であり、予め大気中にて650°Cで20h脱水処理を行った後に使用した。試料を金カプセル中に封入し円筒形のBNおよびカーボンヒータに挿入した。これを12.5cm角の立方体のパイロフィライトに入れた。上下にモリブテンの端子を付け、アンビルを通してグラファイトヒータに電流を流すことで試料の加熱を行った。熱処理の温度は、アンビル2つを通して、セル中に組み込んだ、白金-白金ロジウム合金熱電対によって計測し、制御部にフィードバックさせることによって、試料温度の自動制御を行った。しかし、熱電対の出力をアンビルを通してモニタしているためアンビル自身の温度上昇(約50°C)に



2-2 高压セルの概念図

より実際の試料温度は低めである。今後記す高圧合成での熱処理温度は、全てセルに組み込んだ熱電対の値としている。高酸化状態の試料を高圧下において合成する場合、原料粉末に NaClO_4 あるいは KClO_4 を数 wt% 混合した。これらは熱処理時に、 NaClO_4 (KClO_4) \rightarrow NaCl (KCl) + 2O_2 の反応により、金カプセル中に高酸素圧を発生する。合成は設定圧力まで 10 分～1.5 時間かけゆっくりと加圧し、ある温度で熱処理後、室温まで急冷した。昇温時間は常に 5 分とした。その後、圧力を 20 分～2 時間かけて、徐々に常圧に戻し、サンプルを装置から取り出した。1 回の高圧処理によって 120 250mg の試料が得られた。

2.2 結晶構造解析

試料の結晶構造は、200kV で動作するトップエントリー式ゴニオメータステージを備えている高分解能電子顕微鏡 HREM、日本電子製 JEM-2000EX) およびグラフィトモノクロメータ装備の陽極回転式粉末 X 線回折 (XRD、理学電気製 RINT-2500) 測定によって行った。得られた HREM のイメージのシュミレーションは Macintosh コンピュータ上で動作するソフトウェア MacTempus を用いた。XRD 測定データのリートベルト解析によって結晶構造を決定した。リートベルト解析プログラムは Macintosh コンピュータ上で動作するソフトウェア RIETAN を使用した。

高圧合成では、十分な大きさを持った単結晶を得にくいため、結晶構造を調べるためには一般に粉末法による測定が行われている。粉末法による結晶構造解析では十分な精度が得られないが、リートベルト解析法を用いることである程度構造の精密化が可能である。リートベルト解析では、測定されたデータのプロファイル強度は以下の式でフィッティングされる。

$$Y(2\theta_i)_{\text{calc}} = B(2\theta_i) + \sum I_j \cdot P(2\theta_i - T_j)$$

ここで、 i 番目のステップ $2\theta_i$ における強度を $Y(2\theta_i)$ としている。 $B(2\theta_i)$ はバックグラウンド強度関数、 I_j は j 番目の回折線積分強度、 $P(2\theta_i)$ はプロファイル関数、そして T_j はピークの位置である。プロファイル関数には、Gauss Lorentz 関数など種々の解析型および経験型関数が検討されているが、通常の X 線回折に対しては、Lorentz 関数を一般化した形を持つピアソン VII 関数、Gauss 関数と Lorentz 関数を用いたヴォイト関数、および両成分関数の和として近似した擬ヴォイト関数などがよく使用されている。擬ヴォイト関数は、

$$P(2\theta)_{\text{p-v}} = \eta (2 / (\pi H))^2 [1 + 4\{(2\theta - 2\theta_i) / H\}^2]^{-1} + (1 - \eta) \{(2\sqrt{\ln 2} / \pi H) \cdot \exp[-4\ln 2 \{(2\theta - 2\theta_i) / H\}^2]\}$$

と表される。 η は Lorentz 関数と Gauss 関数の混合比で、 $\eta=0$ のとき $P(2\theta)_{\text{p-v}}$ は Gauss 関数を、 $\eta=1$ のとき $P(2\theta)_{\text{p-v}}$ は Lorentz 関数をとる。フィッティングにおいては次の関数 Δ を最小化する。

$$\Delta = \sum w_i [Y(2\theta_i)_{\text{obs}} - Y(2\theta_i)_{\text{calc}}]^2$$

w_i は各測定データ値に対する重みであり、 $w_i = Y(2\theta_i)_{\text{obs}}^{-1}$ が一般に用いられる。この関数を含む様々な R 値と S 値が最終的なフィッティングの善し悪しを教えてくれる。 R_F および R_B 、単結晶の結果と比較するのが目的の関数である。 R_p および R_{wp} は、バックグラウンドが異常に高いときには両式の分母が大きくなり、見かけ上、 R 因子が小さくなるのでその値の解釈に注意が必要である。 $R_{\text{wp}} \leq 6\%$ 、 $S \sim 1.0$ の値が得られれば非常に信頼性の高い解析結果が得られた

と考えてよい。

2.3 磁化率測定

超伝導体で取り囲まれた穴を貫く磁束は、その大きさが磁束量子の Φ_0 (2.07×10^{-15} Wb = $h/2e$) の整数倍(n)に限られる。外部磁束 Φ と内部磁束 $n\Phi_0$ とに差があるときこれに相当するだけの遮蔽電流が取り囲んだ超伝導リング内に流れる。ところが、そのリングの一部にジョセフソン結合(弱接地点)を設けると、接合部での臨界電流密度が低くなるので発生した微電流によって電圧が発生するであろう。ある一定の遮蔽電流の臨界値 I_c においてその接点から磁束量子が外部から侵入する。これをパルスとして検出すれば単位磁束 Φ_0 を単位として外部磁場 Φ が計測できる。このSQUID素子を利用し微弱な磁場を検出できる装置 SQUID 磁束計(Quantum Design 製 MPMSR2)によって試料の磁化率を測定した。0T~1Tの範囲の磁場下において、磁化率の温度依存性の測定を行った。測定温度範囲は4.2K~350Kである。測定方法には磁場下冷却(Field Cooling: FC)とゼロ磁場下冷却(Zero Field Cooling: ZFC)の2通りある。前者は、測定上限温度においてあらかじめ目的とする磁場をかけ、そこに試料を挿入し、温度を降下させながら試料の磁化率を測定する方法である。また、後者は、測定下限温度、ゼロ磁場下に試料を挿入し、目的とする磁場を発生させ温度を上昇させながら測定する方法である。本実験では、主にZFCにて測定を行ったが、低温においてヒステリシスがある試料に関してはZFCおよびFCどちらの測定も行った。

2.4 抵抗率測定

抵抗率測定はQuantum Design 製のSQUID 磁束計 MPMSR2あるいはCHINO製の超伝導評価装置 F900 を用いて四端子

法によって行った。 $2 \times 1 \times 0.5$ mm³程度に割った試料バルクに電圧電流端子をつなげた。抵抗の高い試料は銀線(直径0.05mm)、低いものには金線(直径0.07mm)を用いた。また、銀線では銀ペースト、金線には金ペーストをそれぞれ使った。0.1mA~10mAの直流電流を流して測定を行った。測定温度範囲は4.2K~300Kである。

2.5 結晶形状観察および組成分析

結晶表面の観察は走査型電子顕微鏡 SEM、日本電子製 JSM-6300、組成分析は電子線プローブマイクロアナライシス EPMA、フィリップス製 EDAX)を用いて行い、結晶形状や組成比および元素分布を調べた。EPMAは試料に電子を当て励起して発生したX線によって分析を行うので、軽元素になるほど感度が低い欠点がある。酸素量は明確に求められない。

2.6 水素還元法による酸素量の決定

試料に含まれる酸素量は、熱分析測定装置(TG-DTA、Mac Science 製 TG-DTA 2000)を用いて、窒素95%-水素5%の混合標準ガス気流中で1100Kまで5K/mの速度にて昇温した後、30分間一定に保った。全減量wt%を測定し計算によって酸素量を求めた。偏差は $\pm 0.02 \sim 0.1$ である。

第3章 頂点塩素を持つ銅酸化物 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

3.1 目的

$\text{A}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) は La214 系と同じ K_2NiF_4 型の構造をとりながらも頂点塩素を持つ CuO_2 面を有する。超伝導化のために常圧下で $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$ 位置の一部を K^+ に置換させる試みがなされてきたが、微量しか固溶せず超伝導の報告はなかった。そこで高圧下において化合物の安定領域を拡大することでこの化合物へのキャリアの導入を試みることにした。 $\text{A}=\text{Ba}$ や Sr に対しては、置換イオンとして K^+ や Na^+ 、 La^{3+} などを選んだが、前者2金属イオンでは抵抗が1桁低くなるだけで明確な物性の変化は伴わなかった。また電子導入となる La 置換を試みると、同じ K_2NiF_4 型ではあるが、 CuO_2 面の上下にある頂点イオン位置の片側が Cl イオンでもう片一方が O イオンである ALaCuO_3Cl [3-1] と $\text{A}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の2相が共存した。また、この場合も超伝導性は認められなかった。 $\text{A}=\text{Ca}$ の $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対しては、 K および Na の置換を試みた。 K の置換量はキャリア濃度としてはあまりにも低いものであった。しかしながら Na の場合 Na^+ と Ca^{2+} が良く似たイオン半径 (Na^+ のイオン半径は 1.24\AA 、 Ca^{2+} は 1.18\AA) であることが起因しているためか高濃度まで導入することが可能であった。この Na 置換によってこの化合物に超伝導を発現させた。

3.2 実験方法

母体となる $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の原料には CaCl_2 、 CaO 、 CuO を用いた。このとき CaCl_2 は $10\text{mol}\%$ 程度過剰に秤量した。混合後、ペレットに成形し窒素気流中で 1070K にて焼成した。余分な CaCl_2 はエタノールで洗い流し乾燥させ、ほぼ単相の母体化合

物を得た。高圧下で導入する Na のソースには NaClO_4 と Na_2O_2 の2種類を用いた。 NaClO_4 は Na と Cl の供給源および適度な酸化剤として、また O/Na の比が大きくない Na_2O_2 は Na の供給源として使い分けることにした。 Na_2O_2 と NaClO_4 の仕込み Na 組成量をそれぞれ p と q とした。つまり組成式 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ において x は $p+2q$ で表される。様々な p と q の組み合わせを持つ試料を作製し検討を行った。

高圧合成には Na_2O_2 、 NaClO_4 、 CuO および、上記のような方法で予め合成しておいた $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を用いて、それぞれ $(p/2):q:(x/2):(2-x)/2$ のモル比となるようにドライボックス中にて秤量後、めのう乳鉢で混合した。これを筒状の金カプセルに詰め 6GPa で $1070\sim 1170\text{K}$ にて焼成を行った。急冷後、ゆっくりと圧力を常圧まで降ろして試料を取り出した。一部 Sr 置換を行った $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1.76}\text{Na}_{0.24}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の試料は、常圧で予め用意しておいた $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($y=0.1, 0.2$) と Na_2O_2 、 NaClO_4 、 CuO を用いて合成した。

得られた多結晶体についてXRD測定を行い、そのデータを用いてリートベルト解析をした。測定条件は、測定範囲が $20^\circ\sim 120^\circ$ 、ステップ幅は 0.03° 、計数時間 10 秒である。 $(p, q)=(0.14, 0.10)$ のサンプル ($T_c=27\text{K}$) について超伝導状態にある $\sim 10\text{K}$ にて低温X線回折測定を行ったが、全てのピークは室温と同じ正方晶系で指数付けできた。一部の高圧試料についてはSEMによる試料表面観察およびEPMAによる組成分析を行った。結晶形は $\sim 10\mu\text{m}$ の板状 (図3-1) であった。XRDでも不純物として数wt%程度認められる CuO と思われる正方板状粒子も希に観察された。XRDでは CuO の他に CaCl_2 や $\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ や NaCl が不純物として認められ、どれも Na 置換量が多くなるほどXRDの相対強度が増した。

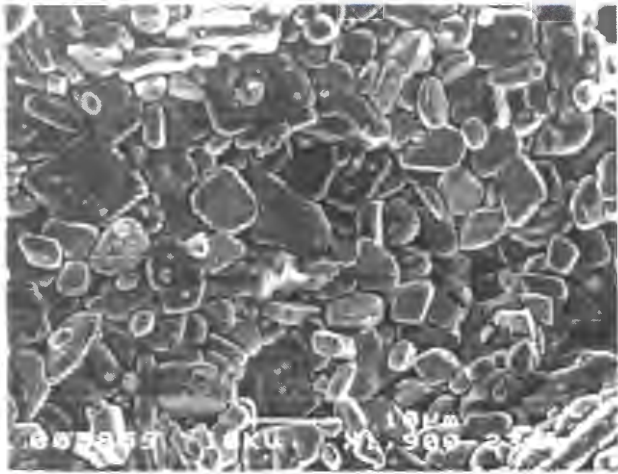


図3-1 $(p, q) = (0.14, 0.10)$ 試料の表面のSEM観察結果。

EPMA実験から、Clイオンは結晶粒子中にまんべんなく存在することが明らかとなったが、Naイオンは NaK_α と CuK_α のピークが重なるため詳しく分析できなかった。磁化率はSQUIDで測定した。ZFCで1mTの磁場中において4.2～40Kの温度範囲にて完全反磁性の可能性を調べた。このとき残留磁場はほぼゼロに近く、多く見積もっても 5×10^{-5} T程度であった。1Tの高磁場でも、5Kから350Kまで温度を上昇させながら磁化率を測定した。抵抗率は四端子法で10mAの直流電流を試料に流し5～350Kの範囲で測定を行った。

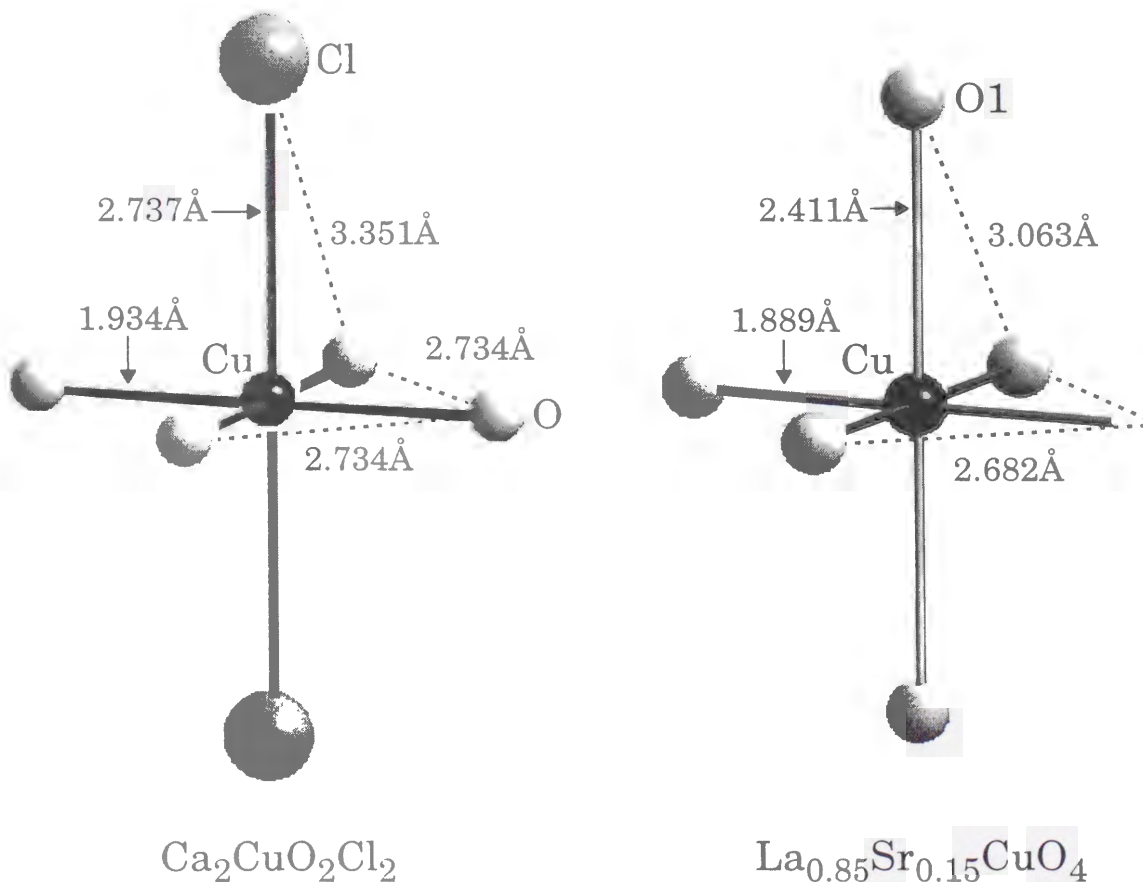


図3-2 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 - \text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の銅イオンと CuO_2 面内の酸素イオンとの結合距離および頂点イオンとの結合距離の比較 黒小丸は銅、灰中丸は酸素、灰大丸は塩素を表す

3.3 結果と考察

3.3.1 結晶構造

$\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の CuO_2 面と頂点イオンとの結合距離を図 3-2 に載せた。比較のため $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の構造も示してある [3-2]。La214 系では斜方晶の歪みのために CuO_2 層が a 軸方向に縮んでいるが、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ では面内で等方的である。また、面内の Cu-O 結合距離は La214 系に比べ $\sim 0.045\text{\AA}$ 程度大きくなっている。最も大きな相違点は、頂点イオンとの結合距離が $\sim 0.3\text{\AA}$ 以上も La214 系より長いことである。

Na の仕込み組成 x_n が 0.40 までほぼ単相の試料が得られた。析出する不純物相は $p(\text{Na}_2\text{O}_2)$ と $q(\text{NaClO}_4)$ に強く相関してい

る。表 3-1 に (p,q) の組成とそのときに XRD で確認される生成相との典型的な関係を示した。高温で Cu イオンの見かけの価数が +2 よりも高い値を取ろうとする場合、強い酸化雰囲気が必要である。高酸化状態の雰囲気の手である NaClO_4 の仕込み組成量が十分ではない $x_n = 0.16$ ($(p,q) = (0.10, 0.06)$) では全ての Na のソースが反応できず NaCl が残るが、逆に同じ $x_n = 0.16$ でも、 q の多い $(p,q) = (0.06, 0.10)$ はほぼ単相であった。しかしながら、酸素圧をかけるほど高 Na 濃度の単相試料が得られるわけではなく、 $x_n = 0.24$ で $(p,q) = (0.10, 0.14)$ では非常に強い酸化雰囲気のために主相が一部分解してしまった。結局、合成時の

表 3-1

6GPa、1073K にて合成した代表的な試料の Na 仕込み組成量と、XRD による相同定結果および T_c 値。

x_n	$p(\text{Na}_2\text{O}_2)/q(\text{NaClO}_4)^*$		T_c (1%) (K)
0.08	0.04/0.04	ss [†]	0
0.12	0.06/0.06	ss	7.2
0.16	0.06/0.10	ss	18.9
0.16	0.10/0.06	ss + CuO + NaCl	19.7
0.24	0.14/0.10	ss	25.6
0.24	0.10/0.14	ss + CuO + NaCl	26.9
0.30	0.20/0.10	ss + NaCl + Na_2O_2	27.5
0.40	0.30/0.10	ss + CuO + NaCl + Na_2O_2	27.8
0.50	0.40/0.10	ss + CuO + NaCl + Na_2O_2 + Unknown	28.5

* p と q は Na_2O_2 と NaClO_4 のそれぞれの Na 仕込み組成量。組成式 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ において $x = p + q$ の関係式が成り立つようにした。

[†]ss: 非常に少量の $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ や CuO、NaCl が認められたが、ほぼ単相である。

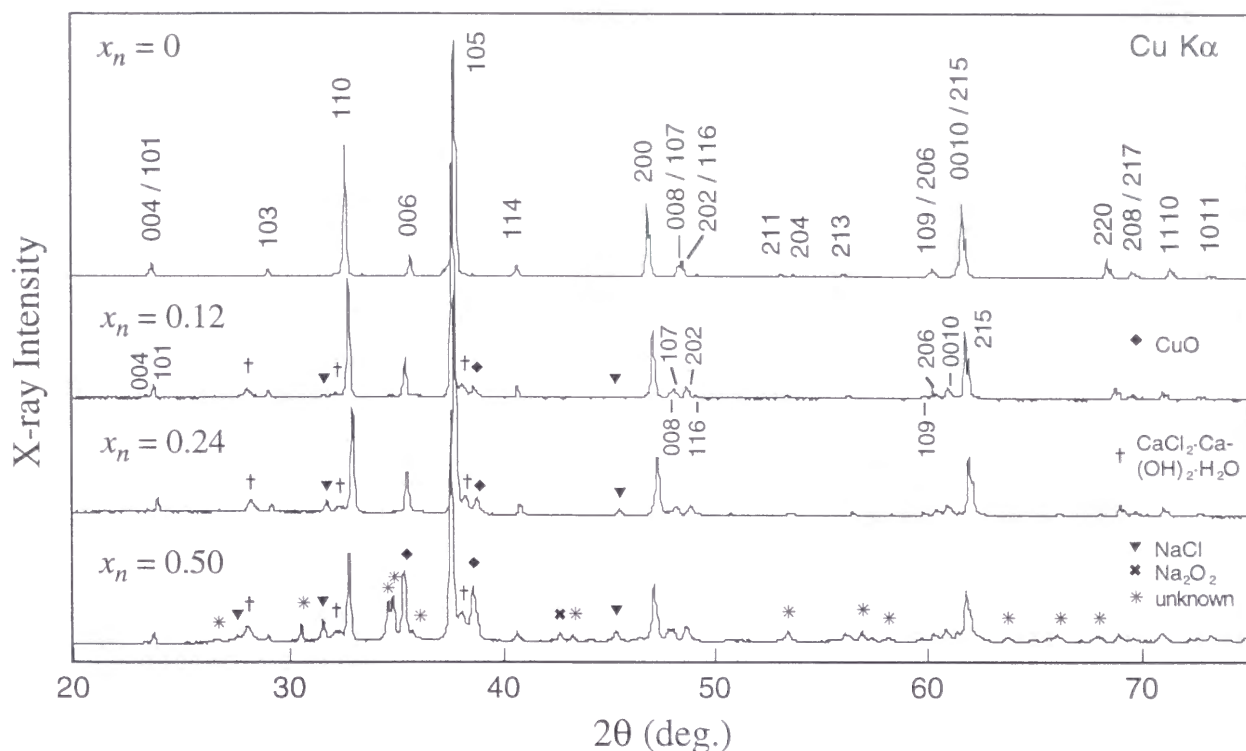


図3-3 各仕込みNa組成(x_n)試料の粉末X線回折結果。 x_n に依存してXRDピークが大きく移動している。

$q(\text{NaClO}_4)$ が0.10以下で単相試料が得られることが分かった。

代表的な試料のXRDパターンを常圧で合成した $x_n=0$ 、高圧合成した $x_n=0.12$ 、 0.24 および 0.50 について図3-3に載せた。メインピークである(105)面のピークで強度比を規格化してある。Naを導入しても全てのピーク強度比に際だった変化は認められない。 x_n が増加するとピークは位置を変えるがピークの分裂はなく、キャリア導入した試料についても正方晶系として指数付けできた。少量のCuO、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、NaClなどの不純物は組成、圧力、温度などに相関して現れるのではなく、上にも書したように (p, q) に強く相関した。 $x_n > 0.40$ のNa量になると、これらの不純物のピークは明確になり、さらに未知相と思われるXRDピークが認められるようになった。Ca-Cu-O-Cl系の相関係だけではなくNaの次元を加えた系になっているためこの未知相の断

定はできなかった。いかなる x_n の試料でも電子線回折では正方晶であった。また、超格子の形成も観察されなかった。

ほとんど不純物を含まない試料のリートベルト解析を行い、構造パラメータの精密化とCa位置に置換した実際のNa量 x_s の決定を行った。出発構造パラメータは正方晶系 K_2NiF_4 構造(空間群 $I4/mmm$)を用いた。Argyriouらの行った中性子回折(ND)実験の結果[3-3]を基にして、Cu、O、Clの占有率は1.0に固定したが、CaとNaの占有率はこれらの合計が1.0となるような条件で計算を行った(表3-2)。また、図3-4にその代表として $x_n=0.24$ のリートベルト解析のフィッティング結果を示してある。どの試料に関してもきれいなフィッティングが得られ、小さな R 因子(計算の善し悪しを示すパラメータ)と妥当な熱振動(B)因子の値がそれぞれ求まった。フィッティングの良さを表す S が1.0以下であることは

高いバックグラウンドが原因と思われる。を同じ表 3-2 に載せてあるが、注目すべき $x_n=0.24$ の XRD と ND の Ca/Na 比がわずかに違う。これはサンプルのロットが異なることと、Ca と Na の散乱断面積が ND 実験では、ほぼ同じ値であることが原因と考えられる。 $x_n=0.24$ の ND のリートベルト解析

は、 CuO_2 面内の陰イオン位置が全て O イオンで、しかも頂点イオン位置は Cl イオンによって完全に占有されていることである。しかも、岩塩層 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Cl}_2$ の 2 層間にはインターカレートイオン（例えば、 La_{2-x}

表 3-2

XRD データから得られた $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と、仕込み組成量 x_n が 0.12 と 0.24 の $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の構造パラメータおよび占有率。 $x_n=0.24$ の中性子回折結果も載せてある。正方晶系格子、空間群 $I4/mmm$ において、Ca と Na が $(0,0,z)$ 、O が $(0,1/2,0)$ そして Cl が $(0,0,z)$ に存在するとした。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.5}$ に存在が知られている $(1/2, 0, 1/4)$ にインターカレートしている酸素は中性子回折結果でも本実験でも認められなかった。O および Cl は中性子回折結果から全て占有されているとした。

		$x_n = 0$	$x_n = 0.12$	$x_n = 0.24$	$x_n = 0.24$ (ND)*
$a(\text{\AA})$		3.8687(1)	3.8501(1)	3.8459(1)	3.8495(1)
$c(\text{\AA})$		15.0485(1)	15.1529(2)	15.1856(5)	15.1729(5)
Ca*	g	1.017(12)	0.980(10)	0.933(12)	0.950(65)
Na	g	-0.017(12)	0.020(10)	0.067(12)	0.050(65)
	z	0.3955(2)	0.3948(1)	0.3944(2)	0.3959(3)
	B	0.63(8)	0.78(5)	0.84(7)	0.87(5)
Cu	g	1.0	1.0	1.0	1.0
	B	0.59(7)	0.35(6)	0.43(6)	0.39(3)
O	g	1.0	1.0	1.0	0.980(15)
	B	1.0	1.0	1.0	0.71(5)
Cl	g	1.0	1.0	1.0	1.010(15)
	z	0.1819(2)	0.1815(1)	0.1813(1)	0.1820(1)
	B	0.66(7)	0.59(6)	0.80(7)	0.71(21)
$R_{\text{wp}}(\%)$		3.6	3.2	2.8	8.5
S		1.0	0.75	0.61	1.2
$R_1(\%)$		3.2	6.0	8.2	
$R_F(\%)$		2.4	4.2	6.3	

*Argyriou らによる中性子回折結果 (ref. [3-4])。

** $g(\text{Ca})+g(\text{Na})=1$, $z(\text{Ca})=z(\text{Na})$, $B(\text{Ca})=B(\text{Na})$ として計算を行った。

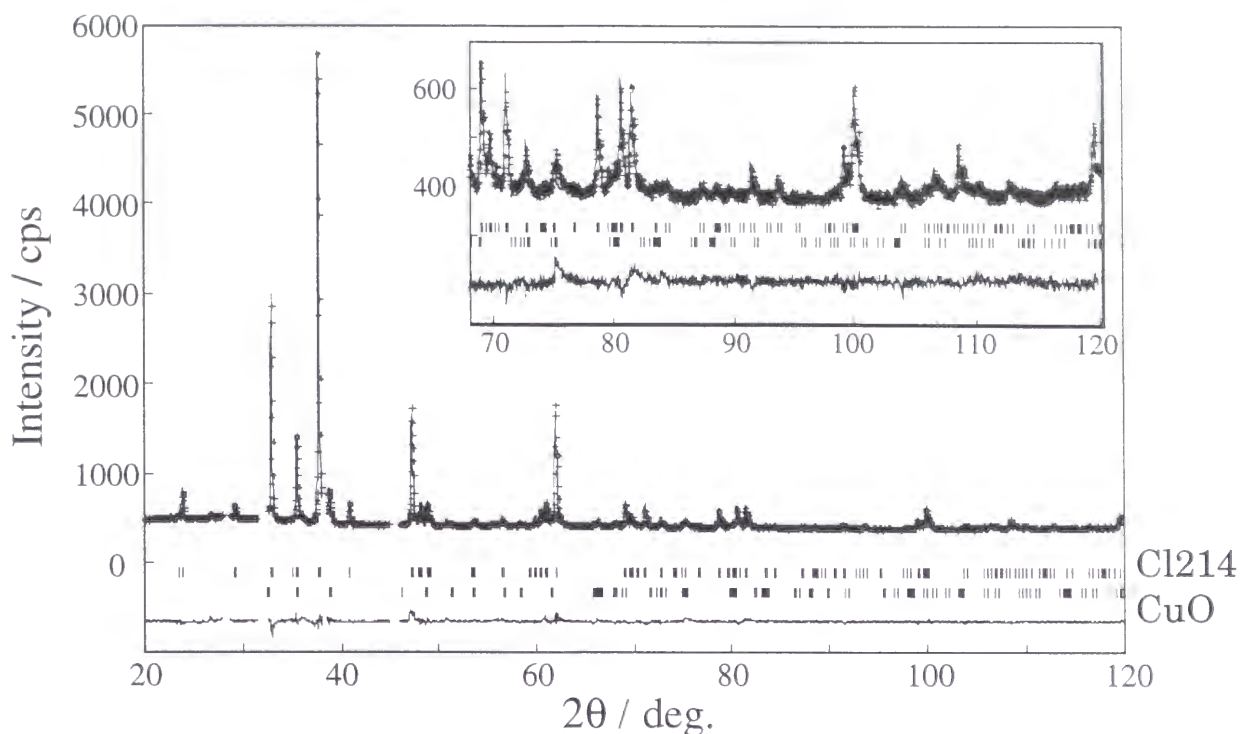


図3-4 代表的なリートベルト解析のフィッティング結果。十字印は実測値、実線は計算値を示す。また、Cl214および不純物として認められたCuOのピーク位置と、実測値と計算値との偏差を下部に示してある。

$\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ では酸素、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ [1-34] (フッ素)が存在していない。大きなClイオンが CuO_2 面と格子整合しているため (Gold-smidt 許容量因子の値は1.05)、インターカレートするイオンを収容するスペースがないと考えられている [3-4, 5]。

各々の試料の特性とNa量とを直接比較するため、リートベルト解析によって求めた x_s と x_n の関係を決定した。 R 値が5%以下となる解析結果の x_s と x_n とを図3-5に点描してある。図から x_n が大きくなると x_s は一定となる。つまり x_n が多くなるほど結晶体に含まれないNa量($x_n - x_s$)が増加するわけだ。これらの点を結びつける下記に表した指数を含む関数によって x_s を求めることにした。

$$x_s = x_0 + x_n - \alpha x_n^\beta$$

ここで、第3項は損失したNa量を示す。フィッティングの結果、得られた値はそれぞれ $x_0 = -0.04$ $\alpha = 1.10$ $\beta = 1.89$ である。この関係より、補正した x_s を用いて格子定数

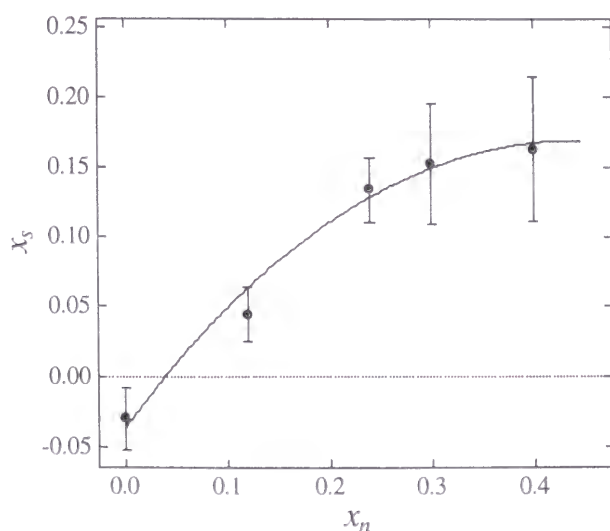


図3-5 仕込みNa組成量 x_n と計算より求められたNa含有量 x_s との関係。

のNa依存性を図3-6に示した。 x_n が増加すると $x_n \sim 0.30$ まで単調に a 軸長は減少、 c 軸長は増加した。このキャリア濃度依存性は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と本質的に同じである。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($a \sim 3.78\text{\AA}$, $c \sim 13.2\text{\AA}$) [3-6] と比べ a 軸長はわずかに長く、 c 軸長はかなり長い。これは頂点イオンが、酸素イオンより大きな半径を持つ塩素イオンであるためと考えられる。

3.3.2 超伝導性

キャリア導入を行っていない試料は弱い常磁性であったが、図3-7に示した $0.12 \leq x_n \leq 0.50$ の試料には超伝導による大きな反強磁性が認められた。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に観察されるように、 x_n の増加は T_c と超伝導体積分率の増大を招き、また超伝導転移を鋭くする。

図3-8で T_c と x_s との相関について検討する。完全反磁性のシールドリング体積分率の1% ($\sim 3.6 \times 10^{-4} \text{emu/g}$) となる温度を T_c として定義した [3-7]。最大超伝導シールドリング体積分率は約30%であった。比較

検討するために $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c のSr濃度依存性にも示した [3-5]。 $x > 0.07$ で超伝導が出現し、 $x \sim 0.20$ まで T_c が徐々に上昇していく。これら2つの超伝導体のキャリア濃度依存性は非常に似通っているが、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の振る舞いはアンダードープ領域だけに対応する。しかし、図の横軸のキャリア導入量の食い違いはそう重要なものではない。なぜならば、 Ca_{2-x}

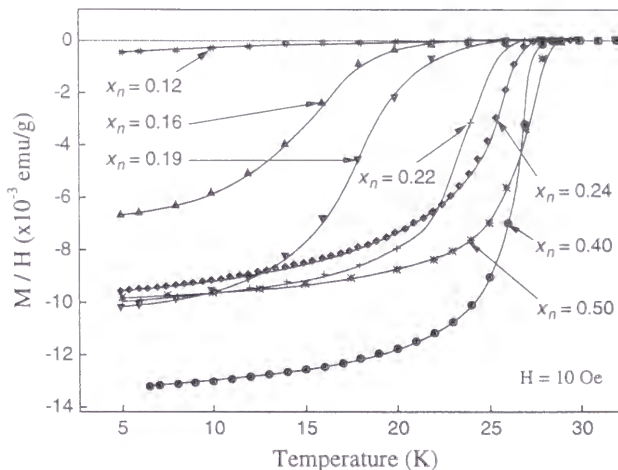


図3-7 各仕込みNa量試料の磁化率測定結果。超伝導体積分率はNa量に強く依存する。

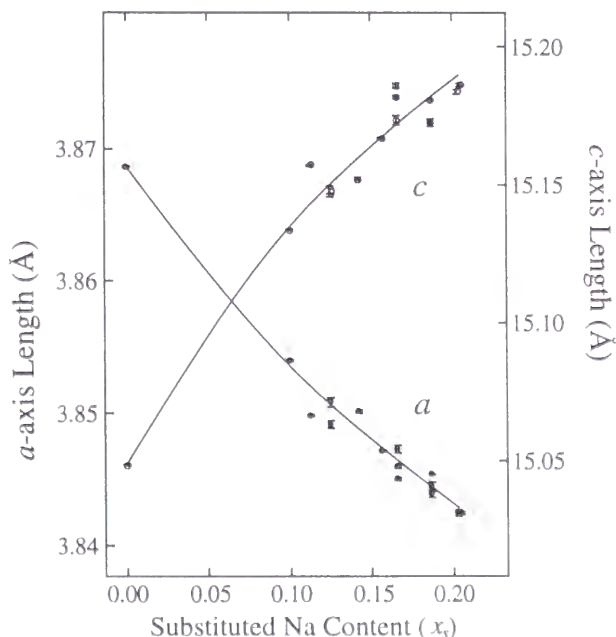


図3-6 格子定数の補正されたNa量依存性

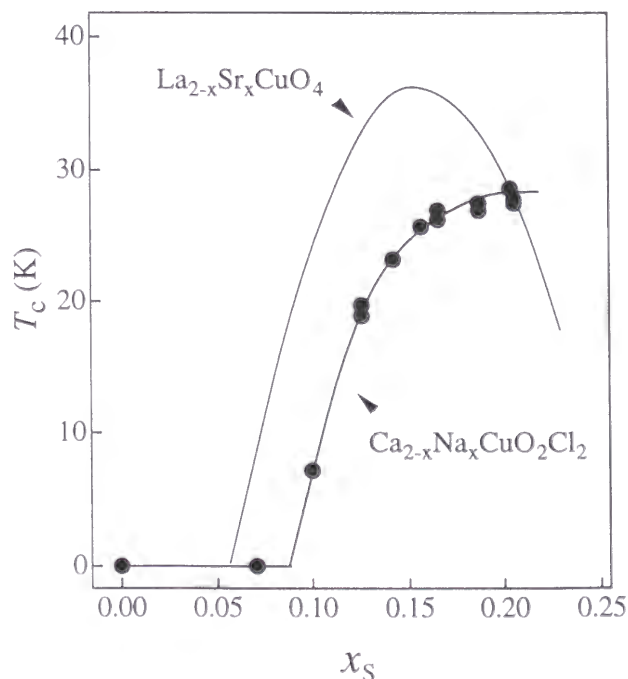


図3-8 超伝導転移温度の x_s 依存性 La_{214} 系によく似た変化を示す

$\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ での x_s の値は計算的に求めたもので、少々誤差を含み得るからである。重要なことは、Cl系超伝導体に正孔を導入した場合、La系と同じような T_c の変化を伴っていることである。

結晶粒子の焼結性が悪く、また、空気中の水分で試料表面が変質してしまうため全ての試料に対して抵抗の測定は行えなかった。図3-9に $x_n=0.40$ ($(p,q)=(0.30,0.10)$) の抵抗率の温度変化を描いた。ノーマル状態

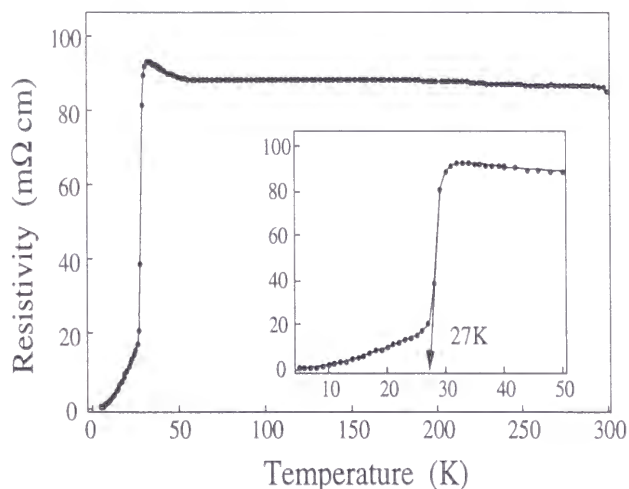


図3-9 $x_n=0.40$ ($(p,q)=(0.30,0.10)$) の抵抗率の温度変化。抵抗率の裾引きは結晶性の悪さに起因していると思われる。

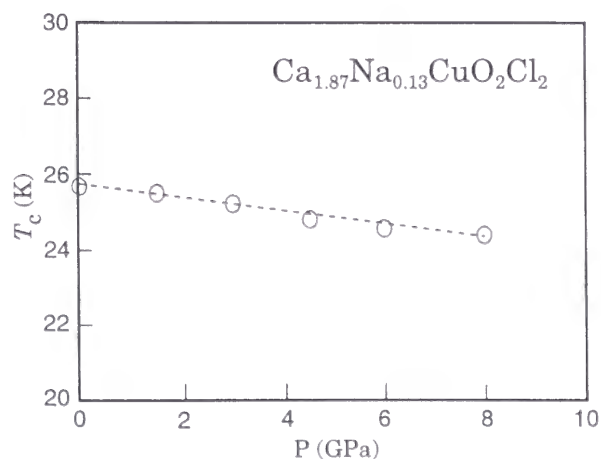


図3-10 $x_n=0.24$ ($(p,q)=(0.14,0.10)$) 試料の T_c の圧力依存性。

では抵抗率に強い温度依存性は認められないが、27K付近において急激な抵抗の減少と裾引きが認められる。この $T_c \sim 27\text{K}$ は磁化率測定値と一致している。図3-10は東大物性研において高橋氏によって測定された T_c の圧力依存性である。試料は $x_n=0.24$ ($(p,q)=(0.14,0.10)$) で、 T_c は圧力増加に伴って 8GPa まで -0.19K/GPa の傾きではほぼ直線的に減少した。これは正孔をキャリアとし、アンダードープ側にある物質のみせる振る舞いとは逆ではある。したがって、この試料がオーバードープ域のキャリアを含む試料であることが予想されるが、それを明確にするには、さらなる多くの組成について検討する必要がある。

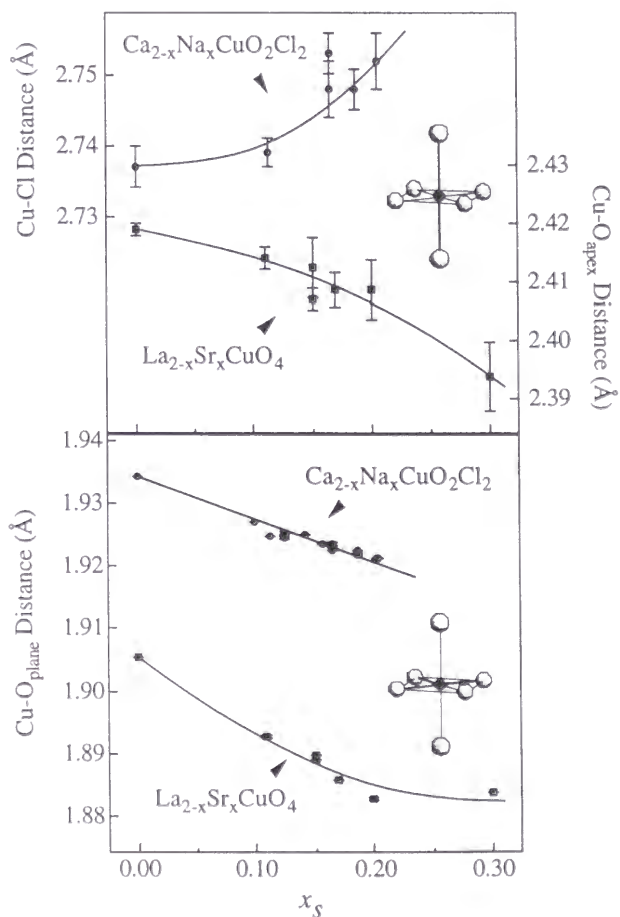


図3-11 Cl214系の試料中の計算Na量の x_s による銅イオンと各イオンとの結合距離の変化。

3.3.3 正孔導入による構造変化

参考文献

図3-11に $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のキャリア濃度によるCu原子付近の微細構造変化を示した。どちらも正孔導入によって CuO_2 面内の $\text{Cu-O}_{\text{plane}}$ 結合距離は減少する。その度合いも同じ程度である。しかしながら、注目して欲しいのは、La系ではキャリア濃度が増加すると $\text{Cu-O}_{\text{apex}}$ 結合距離が減少する[3-2、6、7]のに対して、Cl系では $\text{Cu-Cl}_{\text{apex}}$ 結合距離が～10%も増加することである。 $\text{Cu-Cl}_{\text{apex}}$ 間が伸長するということは、もともと小さなものであったClイオンによるフェルミレベルの電子状態への寄与がより少なくなることの意味すると考えられるが、 T_c はこれにも関わらず上昇していく。つまり、2次元性の強められた舞台で高温超伝導が実現しているのであり、非常に興味深い。

[3-1]

[3-2]

[3-3]

[3-4]

[3-5]

[3-6]

[3-7]

R. L. Fuller and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **92** (1991) 386.

R. J. Cava, A. Santoro, J. D. W. Jhonston, and W. W. Rhodes, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 6716.

H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 2254.

D. N. Argyriou, J. D. Jorgensen, R. Hitterman, Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 8434.

J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari, A. Beziinge, T. C. Huang, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1127.

T. Katayama, F. Izumi, H. Asano, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, E. Takayama-Muromachi, M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh, and Y. Hidata, *Physica C*, **172** (1990) 120.

V. Voronin, A. Mirmelsten, V. Kozhevnikov, and B. Goshchitskii, *Physica C*, **218** (1993) 407.

第4章 高压下における A-Cu-O系状態図の研究

4.1 目的

状態図の作製は相関係や固溶域などの理解、新規化合物の発見につながるもので非常に重要な研究である。銅酸化物に関しては、ほとんどの高温超伝導体がアルカリ土類金属(A)を含んでいることから、特に、A-Cu-O系の状態図の研究が詳細に行われてきている。また、近年、酸化物の合成に対しても高压合成法が用いられるようになってきた。本章では、こういった事情をふまえて高压下でのA-Cu-O系の平衡状態図の作製を試みた結果を述べる。

4.2 実験方法

高压合成の原料にはCuO、CaO、SrO、 CaCu_2O_3 、 $\text{SrCuO}_2(\text{I})$ などを用いた。 CaCu_2O_3 や $\text{SrCuO}_2(\text{I})$ は常圧下でCuOと CaCO_3 あるいは SrCO_3 を固相反応させ作製した。常圧下には Cu^{2+} の化合物は他に $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ が存在するが、他の原料の化合物や酸化物との反応性が悪く、その大半が高压合成後にも残ってしまうため原料に選ばなかった。上に挙げた原料を様々に混ぜ合わせて目標とする組成にした。例えば、" CaCuO_2 "の組成を目指す場合CaOと CaCu_2O_3 を1:1の組成比で混合した。混合粉を金カプセル中に詰めて1.8~8GPaの静圧下で850~1350°Cにて30分間の熱処理を行い試料を合成した。本実験では、銅イオンの価数が通常の組成で+2.25である $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ や+2.3である $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ は扱わない。これらの銅酸化物は高压合成時に酸化雰囲気にしないうり上記に示した原料からでは生成しないことを実験で確かめている。

得られた試料の構成相はXRDで決めた。

結晶構造はXRDのリートベルト解析とHREMおよびED実験によって決定した。XRDデータは室温にて2 θ 測定範囲16°~120°、ステップ幅0.03°、計数時間10秒の条件で測定した。いくつかの試料についてEDXによる化学的組成分析を行った。また、TG-DTAによって高压生成物の常圧下での安定性を調べた。

これらの実験手段によって明らかとなったSrO-CaO-CuO系の超高压・高温での相関係と、新規化合物の探索を行った結果について述べていく。なお、一般に状態図は温度単位としてKではなく°Cを使用していることから本論文でも本章のみ°C単位を用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 SrO-CuO系の相関係

SrO-CuO系にはCuイオンの価数が+2の常圧相は Sr_2CuO_3 と $\text{SrCuO}_2(\text{I})$ がある。前者は8GPaにおいても安定に存在する。しかしながら、後者の $\text{SrCuO}_2(\text{I})$ の安定上限圧は1000°Cにおいて1.7GPa以下で、それ以上の圧力になると Sr_2CuO_3 とCuOの2相共存あるいは無限層構造 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ に構造転移した。図4-1に3GPaでの相関係を示した。6GPaあるいは8GPaでも本質的に類似した相関係が認められた。高压相としては、 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ を始め、既知の、 $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$ の組成式で表される低次元量子スピンはしご化合物の SrCu_2O_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ が確認された。それぞれの高压相の構造のデータを表4-1にまとめた。 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ は1025°Cで Sr_2CuO_3 と $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ とに分解する。3本足はしご化合物の $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は検討を行った全温度域において安定に存在する。一方、2本足はしご化合物である SrCu_2O_3 は1000°C以上の高温域でしか認められない。 $\text{Sr/Cu} < 1/2$ の組成領域において約1000°C以上になると試料を封入している金カプセルと発生

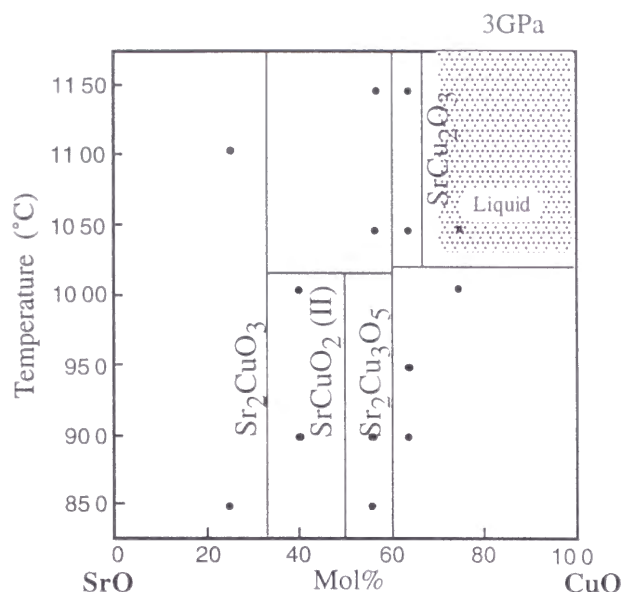


図4-1 SrO-CuO系の3GPaでの平衡状態図。斜線部分については本文を参照のこと。

した液相とがなんらかの反応を起こしカプセルの融解が起きたため、相関係を正しく決定できないことから、図中には「液相」(斜線部分)とだけ示すことにした。この系では全組成領域において新しい高压相は得られなかった。

4.3.2 CaO-CuO系の相関係

CaO-CuO系の相関係はSrO-CuO系に比べて強い圧力依存性を示すことが分かった。常圧では、 Cu^{2+} の化合物として Ca_2CuO_3 と CaCu_2O_3 の2つの相が知られている。前者は Sr_2CuO_3 と同じ構造をとる。後者は、 SrCu_2O_3 と類似の Cu_2O_3 はしご面を含むが、はしごの横木のCu-O-Cuがなす角度は、 SrCu_2O_3 のように 180° ではなく、 $\sim 120^\circ$ (図4-2)である。面間にはCa層が存在する。図4-2でこの化合物の一つの銅が酸素をどのような距離に配位しているか示す。結晶中で銅イオンは6配位している。面内では約 2\AA の距離に酸素を従えている。一方の頂点酸素は上下の Cu_2O_3 面の酸素であり約 3\AA の距離に存在する。ちなみに SrCu_2O_3 ではCuイオンは4配位である。よって CaCu_2O_3 は擬1次元的な量子スピンはしご化合物であるというよりはむしろ3次元化合物に近いといえる。図4-3に3GPaでのCaO-CuO系の平衡状態図を示した。 Ca_2CuO_3 は高压下でも非常に安定に存在する。一方、 CaCu_2O_3 は 1000°C 以下で

表4-1

SrO - CaO - CuO系の高压相					
	SrCuO_2 (II)	CaCuO_2 (I)	SrCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	CaCuO_2 (II)
結晶系	正方晶	正方晶	斜方晶	斜方晶	単斜晶
空間群	$P4/mmm$ (No. 123)	$P4/mmm$ (No. 123)	$Cmmm$ (No. 65)	$Cmmm$ (No. 65)	$P2_1$ (No. 4)
Z	1	1	2	2	4
a (Å)	3.9269(2)	3.8526(3)	3.9299(5)	3.9301(1)	5.4150(4)
b (Å)			11.5615(4)	19.4016(5)	10.7079(1)
c (Å)	3.4346(2)	3.1766(3)	3.4926(1)	3.4605(1)	3.1501(2)
β (deg.)					90.886(7)
体積 (Å ³)	52.953	47.149	159.121	263.973	182.631
密度 (g/cm ³)	5.7449	4.7784	5.5002	5.6141	4.9599
分解温度 (°C) †	400	≥ 900	560	450	

† 常圧下、空気中にて測定した。



図4-2 CaCu_2O_3 の結晶構造(左図)と銅イオンの酸素イオン配位の様子(右図)。左図では、黒小丸は銅、白丸は酸素、灰大丸はカルシウムを表す。右図で分かるように銅イオンは6つの酸素を従えていると思われる。

Ca_2CuO_3 と CuO とに分解してしまうし、逆に、 1000°C 以上では CuO と無限層構造をとる $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ になってしまう。この $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ については、熱間静水圧合成(HIP)を用いた合成の報告[4-1]がなされているが、固体圧縮媒体を用いた方法では本研究が初である。構造のデータを表4-1に示してあるが、詳しい構造に関しては4.3.4で述べる。

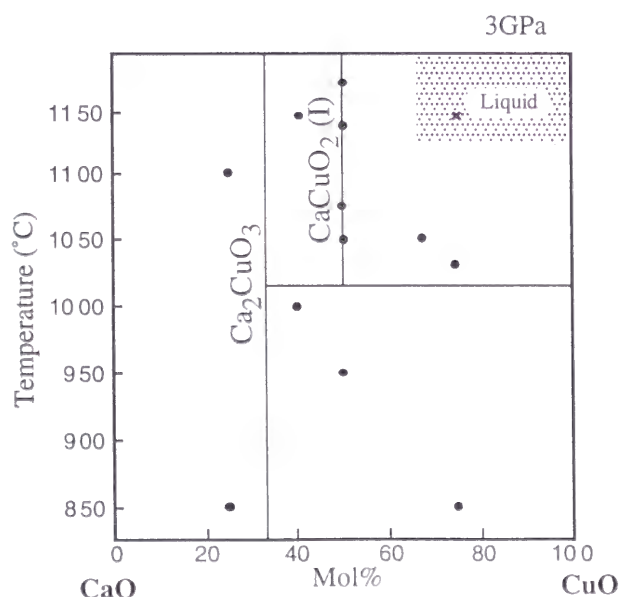


図4-3 CaO-CuO 系の3GPaでの平衡状態図。斜線部分については本文を参照のこと

4.3.3 SrO-CaO-CuO 系の相関係

擬3元系の4GPa、 1020°C での平衡状態図を図4-4に示す。約30組成の試料について検討を行った。この系では4つの固溶体が認められる。常圧下でも全率固溶する $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_3$ は高压下においても安定に生成し、また、その固溶域にも変化はない。この化合物以外には、高压相である無限層化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)や3本足はしご化合物の $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0.3$)、2本足はしご化合物である $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)が存在する。これら2つのは

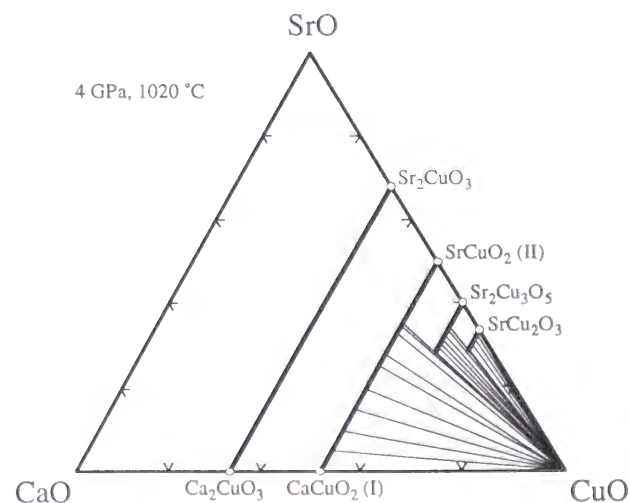


図4-4 SrO-CaO-CuO 系の4GPa、 1020°C での平衡状態図。太線は固溶体を意味する

しご化合物は、固溶限界を越えると、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_3$ は CuO と $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ に、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は CuO と $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ にそれぞれ分解する。

無限層化合物は Sr あるいは Ca だけのエンドメンバーまで全率固溶する。格子定数の Sr/Ca 組成比の依存性を図4-5に示した。 Sr 量の増加、つまり A イオンの平均イオン半径が大きくなるに伴ってほぼ直線的に a 軸および c 軸長とも増加する。その直線的な変化は以下のような式でフィッティングできる。

$$a (\text{\AA}) = 3.928(2) - 0.079(3)x$$

$$c (\text{\AA}) = 3.434(2) - 0.258(5)x$$

Siegrist らが報告している $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ ($a = 3.8611\text{\AA}$, $c = 3.1995\text{\AA}$) [1-37, 38] や、Karpinski らの報告にある $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ ($a = 3.8556\text{\AA}$, $c = 3.1805\text{\AA}$) [4-1] の格子定数の値はこのフィッティング直線にきれいにのる。

4.3.4 無限層化合物

上記のように無限層構造をとる ACuO_2 も、 Sr 位置への Ca 置換によって a 、 c 軸長ともに小さくなる。この化合物は常圧下で

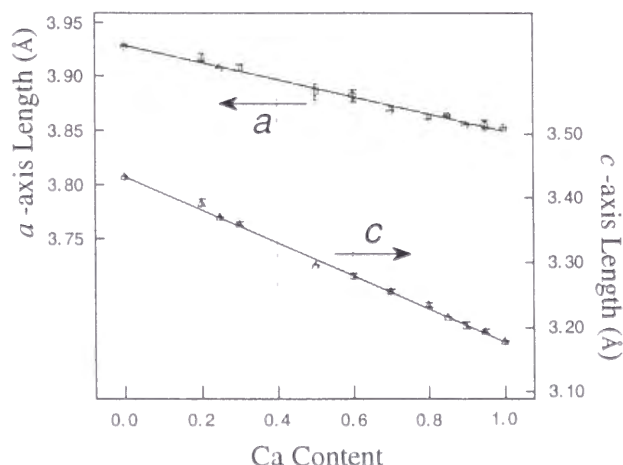


図4-5 無限層化合物の Sr/Ca 組成比による格子定数変化。

$A = \text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9} \sim \text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}$ の狭い組成範囲でしか生成しない。ところが高压下ではその安定領域は格段に広がり、Takano らの報告 [1-44] を合わせると、 $A = \text{Ca} \sim \text{Sr} \sim \text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}$ にもなることが分かった。高压下での相の安定性を議論する場合、高压相と常圧相の密度あるいは組成に合うような混合相の密度とを比較することがその理解をより明確なものにしてくれる。図4-6に組成式 " ACuO_2 " に相当する高压相と常圧相（理論値を含む）の結晶密度を Sr/Ca 比に対して点描した。 $x \leq 0.8$ まで無限層化合物は常に常圧相に比べ 7.5% 程度も大きな密度を持っていることが分かる。 $x=1$ の Ca のみの組成では常圧に ACuO_2 なる化合物が存在しないため、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_3 : \text{CuO} = 1 : 1$ によって求めた混合相 " CaCuO_2 " の密度と比較することにした。高压相が弱冠大きな密度を持つに過ぎないことが分かる。 $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ は空气中 900°C まで安定であるのに対して、 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ はもっと低い温度 ($\sim 400^\circ\text{C}$) で分解することはこれらの密度の差の相違を反映しているものと推測される。図4-7に $A/\text{Cu}=1$ の組成において、 $1000^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ の焼成温度での、圧力と Sr/Ca 比の相関関係を示した。 Ca 濃度が高くなるほど無限層化

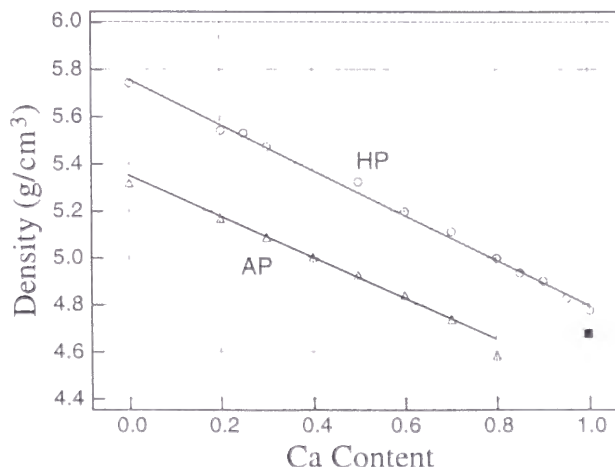


図4-6 無限層化合物と常圧相および混合計算相の Sr/Ca 組成比による密度の変化。HPは無限層化合物、APは常圧相、黒四角印は常圧相理論値を示す

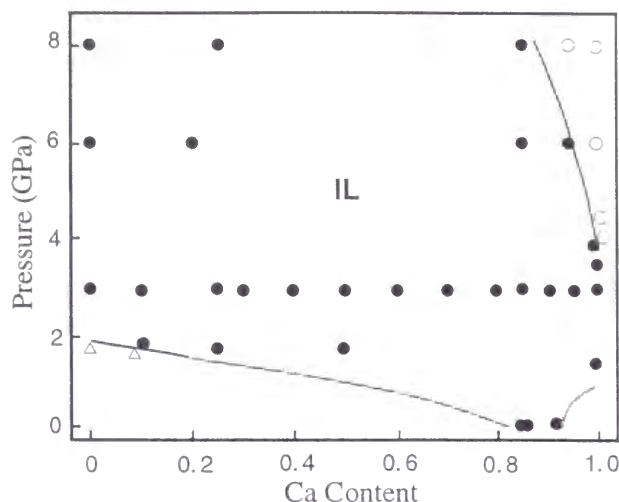


図4-7 無限層化合物のSr/Ca組成比による存在領域変化。黒丸部分が存在領域。白丸はCaCuO₂ (II) 白三角はCa₂CuO₃とCuOの共存領域を表す。

化合物の生成に必要な下限圧力は低下する。 $x \sim 0.85$ は常圧で生成する。ところが、さらにCa濃度を増加させA=Caの組成にするとCaCuO₂(I)は $1.5\text{GPa} \leq P \leq 4\text{GPa}$ という狭い圧力域でしか認められない。4GPa以上の圧力域では構造が後述のCaCuO₂(II)に転移する。この化合物は、8GPaでは(Sr_{1-x}Ca_x)CuO₂の組成式において $1 \leq x \leq 0.85$ の組成域に存在するが、その存在領域はSr量の増加に伴って急激に高温・高圧領域に狭められ、その分、無限相の生成域が広がっている。

一般に高圧相は常圧下で準安定であるが、

常圧常温では長時間にわたってその構造を保ち続ける。そこで、いかなる温度まで準安定に存在できるか、いろいろな温度で空气中にて12時間アニールを行いXRDにより検討した。その結果、SrCuO₂(II)は400°CでSrCuO₂(I)に、Sr₂Cu₃O₅とSrCu₂O₃はそれぞれ450°Cおよび560°CにてCuOとSr₁₄Cu₂₄O₄₁に分解することが分かった(表4-1)。これら後者2相では分解によって余分な酸素を必要とするSr₁₄Cu₂₄O₄₁が生成するためTG-DTA測定の結果には重量に増加が認められた。

固体圧縮媒体を用いた方法で初めて得られた無限層化合物CaCuO₂(I)の構造を知るためにXRDデータによるリートベルト解析を行った。フィッティング結果と原子座標を図4-8と表4-2にそれぞれ示した。試料に不純物として $\sim 5\text{mass}\%$ のCuOと $\sim 15\text{mass}\%$ のCa₂CuO₃が共存していたことから、RIETANで複合相でのフィッティングを行った。フィッティングの善し悪しの目安となるCaCuO₂(I)のR値およびS値は、 $R_F = 4.91\%$, $R_B = 7.11\%$, $R_P = 2.97\%$, $R_{WP} = 5.08\%$, $S = 2.65$ であった。Sr位置のCa置換を行っても結晶系や空間群には変化がなかった。また、ED実験から、これには超格子に伴うスポットは認められなかった。

表4-2

CaCuO₂ (I) のXRD リートベルト解析による原子座標

原子	サイト	x	y	z	B
Cu(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.51(19)
Ca(1)	1d	0.5	0.5	0.5	1.88(20)
O (1)	2f	0.0	0.5	0.0	0.70(31)

空間群: $P4/mmm$ (No. 123)、格子定数: $a = 3.8526(3) \text{ \AA}$, $c = 3.1766(3) \text{ \AA}$, $Z = 1$

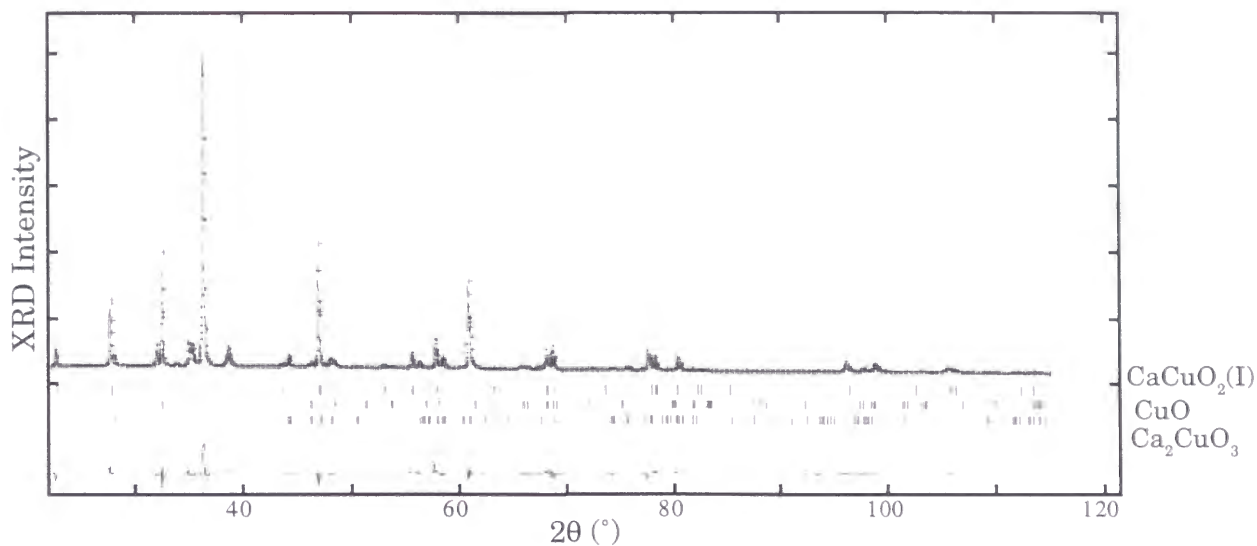


図4-8 無限層化合物 CaCuO₂(I) のリートベルト解析結果。十字印が実測値、実線が計算値を示す。またそれらの下部には、CaCuO₂(I) と不純物として認められた CuO および Ca₂CuO₃ のピーク位置と、実測値と計算値との偏差も示してある。

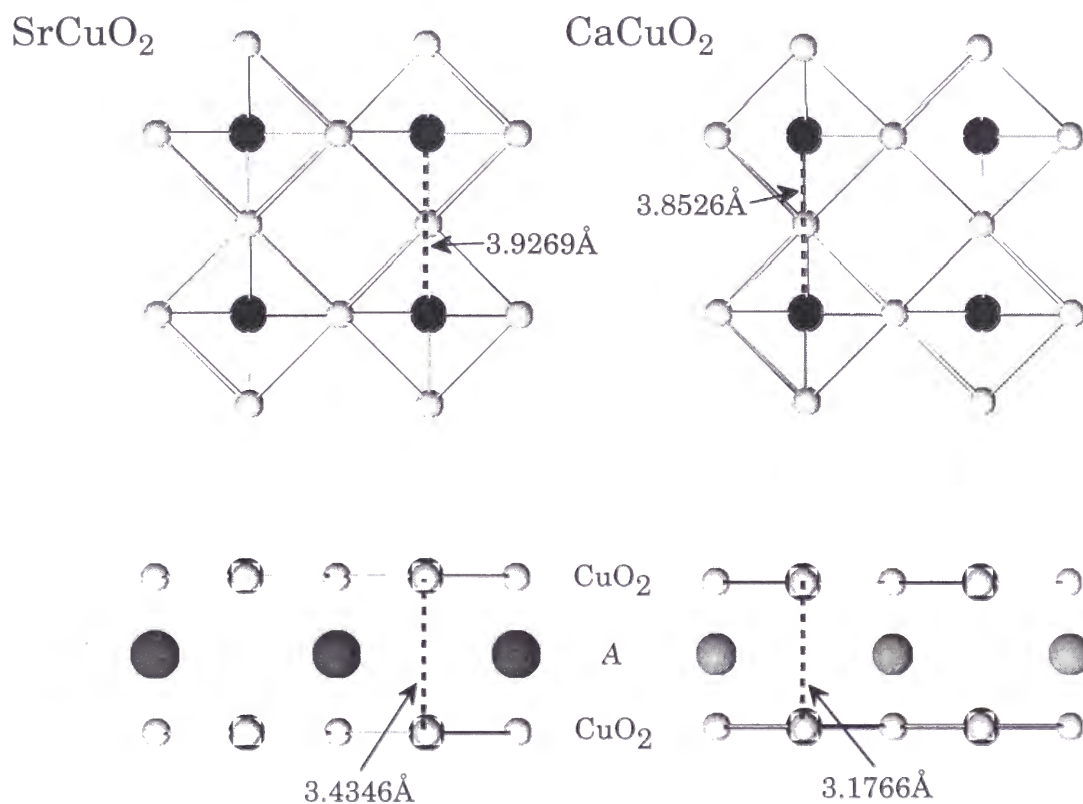


図4-9 無限層化合物のエンドメンバーである SrCuO₂ と CaCuO₂(I) の銅イオンと酸素イオンとの結合距離。上部では面内を、下部では面間を見ている。黒丸は銅、白丸は酸素、灰丸はアルカリ土類金属元素を表している。

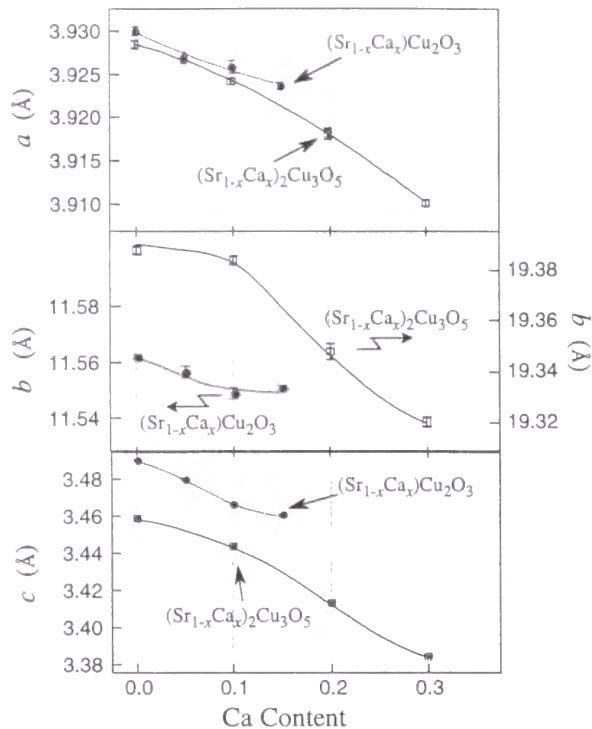


図4-10 2本足はしごと3本足はしごのCa組成比による格子定数変化。

図4-9にSr-Ca-Cu-O系での無限層化合物のエンドメンバーである SrCuO_2 (II)と CaCuO_2 (I)の、XRD リートベルト解析によって求めた CuO_2 面内および面間の結合距離を示した。面間は挟まれた金属イオンの平均半径に比例し大きく変化する。一方、これに比べて変化の度合いは小さいが、 CuO_2 面内のCu-O-Cu結合距離は、 3.9269\AA ($A=\text{Sr}$) から 3.8526\AA ($A=\text{Ca}$) へ変化した。これは、 CuO_2 面が伸縮性に富む、柔軟なものであることを示唆している。これが、幅広い固溶域を持つことの結晶化学的な理由であると考えられる。

4.3.5 量子スピンはしご化合物

はしご化合物である $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_3$ および $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の格子定数の x 依存性を図4-10に示した。どちらも全ての軸長がイオン半径の小さなCaの増加に伴って減少する。また、Ca置換を行っても、XRDでは超格子に伴うピークは認められず、結晶系あ

るいは対称性にも変化はなかった Sr よりも大きなイオン半径の Ba も一部置換 (20~30%) させることが可能であった。それぞれのCa固溶上限に近い $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Cu}_2\text{O}_3$ および $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ のXRD データのリートベルト解析によるフィッティングの結果、それぞれ $R_F=8.12\%$, $R_B=9.50\%$, $R_P=4.36\%$, $R_{WP}=6.40\%$, $S=3.07$, $R_F=10.72\%$, $R_B=6.16\%$, $R_P=4.53\%$, $R_{WP}=7.86\%$, $S=4.50$ であった。最終的に得られたそれぞれの原子座標を表4-3にまとめた。得られた座標を基にはしご面の概略を図4-11に描いた。線は銅原子間に引いたものでももちろんその中間には酸素原子が存在している。酸素原子を介した銅原子間の結合距離を各々について示してあるが、 SrCu_2O_3 の場合 (図4-11(a)) Sr 位置への Ca 置換を行っても $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [4-2] とは異なり面内ではほとんど変化が見られなかった。逆に、面間は、平均イオンサイズが置換によって小さくなるに見合う程度短くなる ($A=\text{Sr}$ で 3.4926\AA であったのが $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$ では 3.4710\AA)。一方、 $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の場合 (図4-11(b)) も面間は平均イオンサイズが置換によって小さくなるに見合う程度短くなり $A=\text{Sr}$ で 3.4605\AA であったのが $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$ では 3.4104\AA と大きく変化した。面内のCu-O間結合距離はCa置換によって 0.01\AA 程度の縮まりが認められた。Sr位置のCa置換の上限はそれぞれ3本足はしごで~30%、2本足はしごで~15%と低い。以上のことと前節の無限層化合物の結果から、低次元から2次元 CuO_2 面へと化合物の次元性が広がるとき、異なったイオン半径を持つ元素の固溶度が上がることがうかがえる。

4.3.6 4本足以上のはしご化合物の合成

現在までにこのA-Cu-O系において得られているスピンはしご化合物は、2本足の ACu_2O_3 と3本足の $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ だけである。で

表 4-3(a)

(Sr_{0.9}Ca_{0.1})Cu₂O₃ の XRD リートベルト解析による原子座標

原子	サイト	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cu(1)	4 <i>i</i>	0.0	0.3331(5)	0.0	1.24(7)
Sr(1)	2 <i>d</i>	0.0	0.0	0.5	1.76(26)
Ca(1)	2 <i>d</i>	0.0	0.0	0.5	1.76(26)
O (1)	2 <i>b</i>	0.5	0.0	0.0	1.0
O (2)	4 <i>i</i>	0.0	0.1678(18)	0.0	1.0

空間群 : *Cmmm* (No. 65)、格子定数 : $a = 3.9293(1)\text{\AA}$, $b = 11.5649(5)\text{\AA}$, $c = 3.4710(1)\text{\AA}$, $Z = 2$ 、O(1), O(2) の熱振動因子は 1.0 に固定した。

表 4-3(b)

(Sr_{0.8}Ca_{0.2})₂Cu₃O₅ の XRD リートベルト解析による原子座標

原子	サイト	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Cu(1)	2 <i>a</i>	0.0	0.0	0.0	1.59(50)
Cu(2)	4 <i>i</i>	0.0	0.2001(7)	0.0	1.10(40)
Sr(1)	4 <i>j</i>	0.0	0.03993(7)	0.5	1.0
Ca(1)	4 <i>j</i>	0.0	0.03993(7)	0.5	1.0
O (1)	2 <i>b</i>	0.5	0.0	0.0	1.0
O (2)	4 <i>i</i>	0.0	0.1004(31)	0.0	1.0
O (3)	4 <i>i</i>	0.0	0.2970(27)	0.0	1.0

空間群 : *Cmmm* (No. 65)、格子定数 : $a = 3.9193(1)\text{\AA}$, $b = 19.3580(7)\text{\AA}$, $c = 3.4104(1)\text{\AA}$, $Z = 2$ 、O(1), O(2), O(3), Sr(1), Ca(1) の熱振動因子は 1.0 に固定した。Ca の *y* 座標は Sr と一致するようにした。

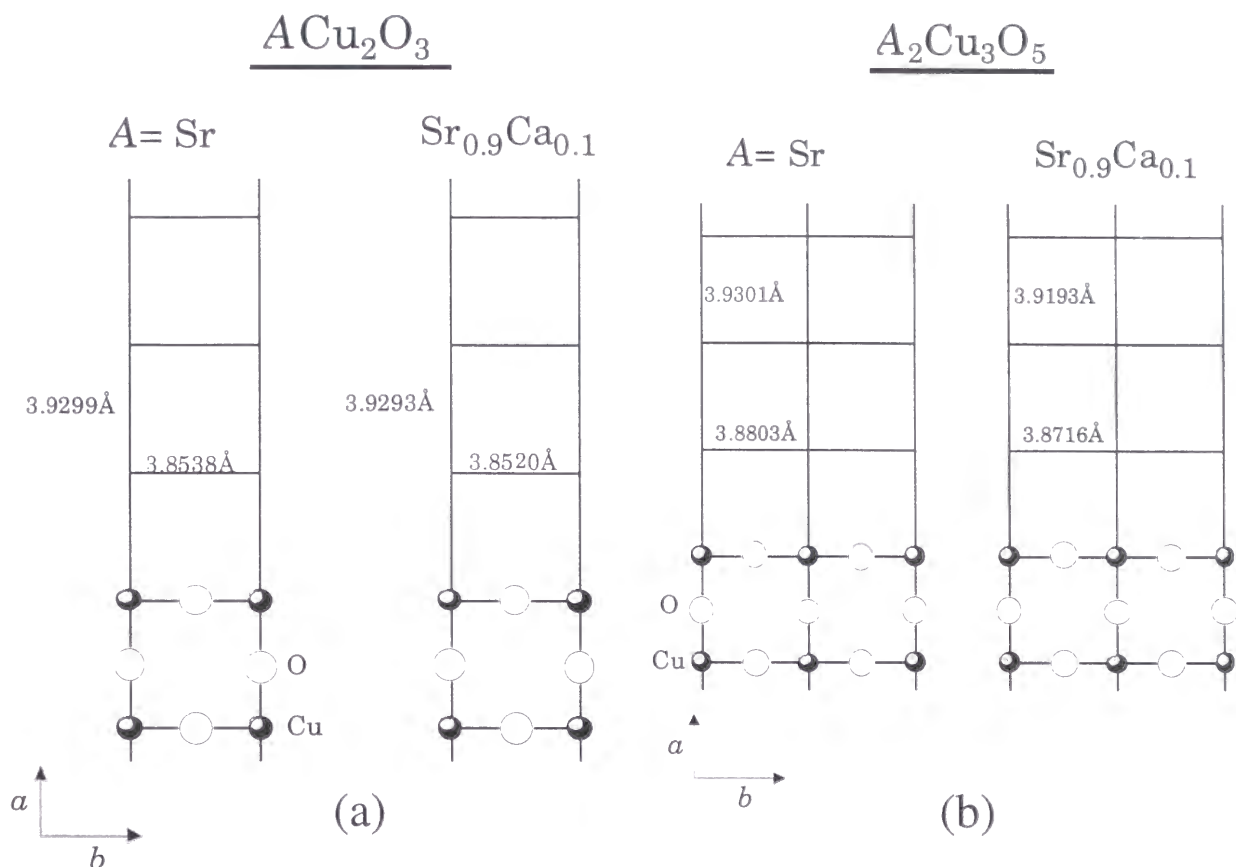


図4-11 2本足(a)、3本足(b)の各はしご化合物の $A=\text{Sr}$ と $A=\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$ 試料の面内での Cu-O 結合距離。黒丸は銅、白丸は酸素を表している。

は、それ以上のはしごの足の本数を持つような化合物は一体この系に存在しないのであろうか。1次元鎖から2次元の広がりを持つ CuO_2 面に到るまでの密度をまず考える。1次元鎖の Sr_2CuO_3 は 5.4619 g/cm^3 、2本足はしご SrCu_2O_3 は 5.5002 g/cm^3 、3本足はしご $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は 5.6141 g/cm^3 、また、無限層構造化合物 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ は 5.7449 g/cm^3 の密度をそれぞれとる。このことから、もし、4本以上のはしごの足を持つ化合物を得ることができれば、それらは恐らく3本足はしご化合物より大きく、また、無限層化合物よりも小さな密度を持つことが予想される。つまり、小さなイオンサイズを持つ Ca の組成比が多い領域にそのような化合物が存在すると考えられる。実験では $\text{Sr}/\text{Ca} = 0.9/0.1 \sim 0.7/0.3$ の組成領域を検討した。次に、

焼成温度について考える。2本足はしご SrCu_2O_3 は 1000°C 以上で、3本足はしご $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ は $800 \sim 1150^\circ\text{C}$ で、無限層構造化合物 $\text{SrCuO}_2(\text{II})$ は 1000°C 以下でそれぞれ生成する。よって、 $n \geq 4$ のはしご化合物は 1000°C 近辺で生成するものと予想される。実験の焼成温度は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲とした。このような組成・温度において $1.7 \text{ G} \sim 8 \text{ GPa}$ の各種圧力で4本足以上のはしご化合物の合成を試みた。残念ながら結果はいかなる場合もほぼ同じでそれらは得られなかった。その典型例として、 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ の組成式で表される $n=4$ の組成原料を、 4.5 GPa 、 800°C の条件において高压合成した試料の XRD パターンを図4-12に示す。構成相は無限層化合物と CuO の2相である。これよりも焼成温度を上げ

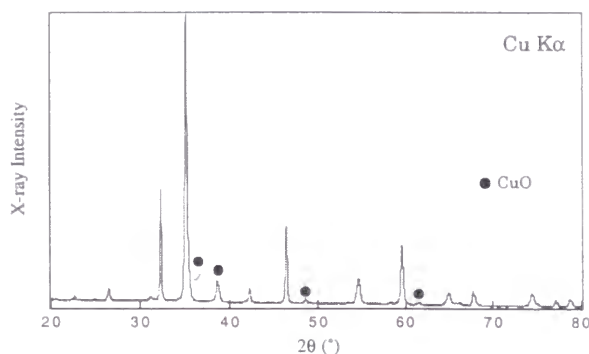


図4-12 組成式 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 試料の高圧合成後の粉末X線回折実験結果。

ると $n=3$ と無限層化合物の2相共存となる。 $n \geq 4$ が電子顕微鏡レベルで認められると報告されている [1-16] が、本研究でのXRDによる結果では全く確認されなかった。

4.3.7 Ca:Cu = 1:1 組成での相関係の圧力温度依存性

ここからは主にCa:Cu=1:1の組成における相関係の圧力温度依存性について検討していく。まず、この組成の原料粉末を1100°Cで3.5G~4.5GPaの各圧力下で合成した試料のXRDパターンを図4-13に示す。3.5GPaでは $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ がほぼ単相で存在している。4GPaに圧力を増加させてもこれ

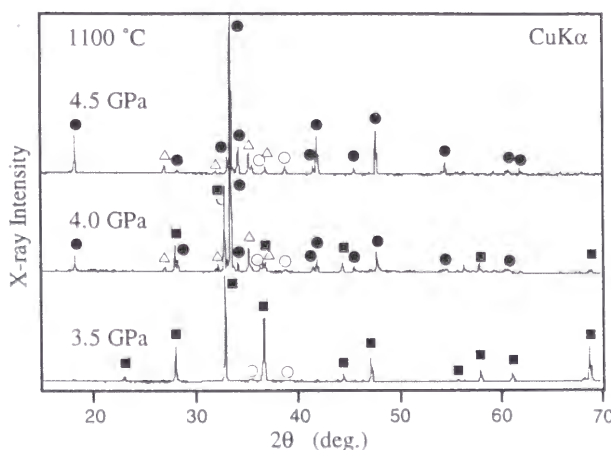


図4-13 Ca:Cu = 1:1 組成試料の構成相の圧力依存性。黒四角は $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ 、黒丸は $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ 、白丸はCuO、白三角は Ca_2CuO_3 のピークを示す。

は存在するが、4.5GPaになると全く認められなくなる。4.5GPaでの生成相は、主相と、副相の2相あるいはそれ以上の未知相およびCuOである。圧力、温度、組成などを様々に変化させ、それぞれの単相を得ようと試みた。例えば、圧力と温度を一定条件として、CuOあるいはCaOの組成比を変化させた。だが結果は、CuOの強度比が強くなる、あるいは Ca_2CuO_3 が存在するようになるだけで単相は得られなかった。合成温度のみ変化させても、主相とそれ以外の副相あるいはCuOとの相対的な量に明らかな影響は認められなかった。また、焼成後の冷却速度も考慮したが得られた試料のXRDパターンに大きな相違は認められなかった。おそらく原料のCaOと CaCu_2O_3 の反応性が悪いことが主因であると思われる。

4.5GPa、1100°Cで合成した試料のSEM観察を行うと~数十 μm の粒子とCuOと考えられる正方板状でかなり形の整った粒子と

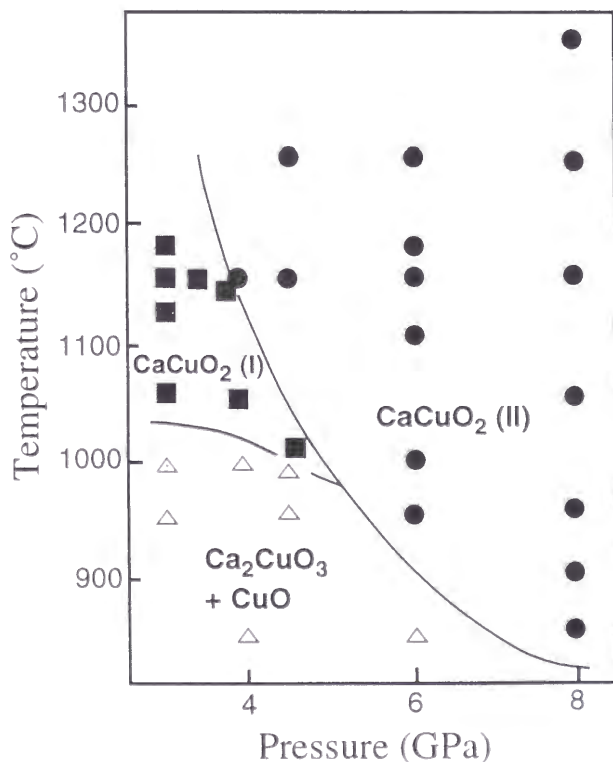


図4-14 Ca:Cu = 1:1 組成試料の構成相と圧力の相関図。黒丸は $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ 、黒四角は $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ 、白三角はCuOと Ca_2CuO_3 の混合相を表す

の2種類が確認された。前者についてEPMAによる化学的組成分析を行うと、この形状の全ての結晶についてCa/Cu \sim 1であることが分かった。それゆえに、主相はCaCuO₂という化学組成式を持った新しい高压相であることが推測される。この相を今後CaCuO₂(II)と呼ぶことにする。この結晶構造については次の節で述べる。

Ca/Cu=1の組成での温度と圧力の相関を図4-14に示した。低压低温領域ではCa₂CuO₃とCuOが共存する。しかし、低压で高温になるとCaCuO₂(I)が生成するようになる。高压高温領域ではこれらの相と打って変わって、CaCuO₂(II)が生成する。これらの相の安定生成領域はSr/Ca比と合成時の圧力に強く依存する。

4.3.8 CaCuO₂(II)の結晶構造

最後に、新しい高压相CaCuO₂(II)の結晶構造についてED、HREMやXRDで検討した結果について述べる。図4-15(a)に電子線をc軸入射したときに見られる回折スポットを示した。立方晶系ペロブスカイトの基本単位を a_p とすると、この面のユニットセルは 2×4 でとれるので、 $a \sim \sqrt{2}a_p$ ならびに $b \sim 2\sqrt{2}a_p$ とした。これとは異なる2方向からビーム入射した電子線回折パターンを図4-15(b)および15(c)に並べた。c軸長は3.2Å程度であることが分かる。注目して欲しいのは、 $b^*(b)$ 軸に対して $a^*(c)$ 軸方向の回折スポットは直交していないことである。つまり、この化合物は単斜晶の結晶系に属すると考えられる。いくつかの結晶粒子について a^* あるいは b^* 軸方向に結晶を傾け検討したが、本質的に単斜晶系の化合物であることが分かった。得られた消滅則は $(0k0)$: $k = 2n + 1$ のみであり、この化合物の空間群は $P2_1/m$ (No. 11)と $P2_1$ (No. 4)の2種類が候補に挙げられる。

HREMの像は結晶構造モデルを考えると

き有用である。図4-16(a)にc軸平行にビームを入射したとき得られる典型的なHREMの像を示す。Scherzer条件の近くで薄い結

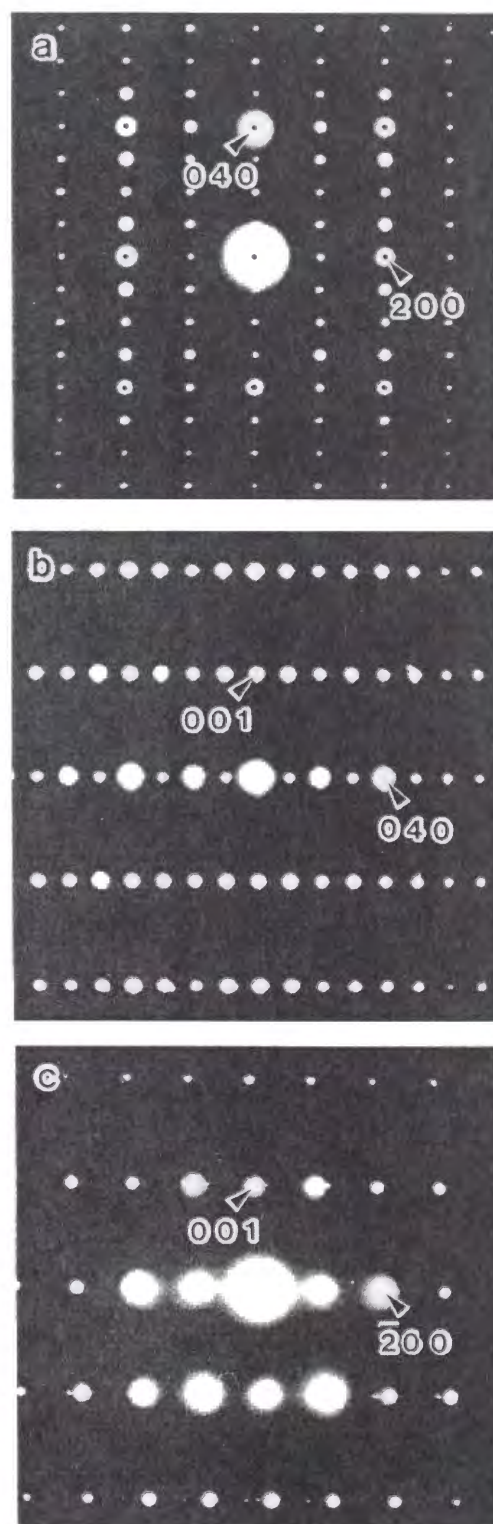


図4-15 CaCuO₂(II)の電子線回折実験結果（詳細については本文を参照せよ）

表 4-4
粉末 X 線回折による $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ の基本反射面指数

面指数	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I_{obs}
110	4.832	4.826	26
120	3.807	3.804	1
001	3.150	3.146	14
200	2.707	2.703	1
040	2.677	2.677	100
$\bar{1}11$	2.655	2.652	19
210/ $\bar{1}11$	2.622	2.621/2.619	26/13
$\bar{1}21$	2.437	2.438	45
$\bar{1}21$	2.414	2.412	33
140	2.400	2.399	3
$\bar{1}31$	2.173	2.172	33
230/ $\bar{1}31$	2.155	2.155/2.154	51/24
150	1.991	1.991	1
240	1.902	1.902	50
$\bar{1}51$	1.687	1.687	11
250/ $\bar{1}51$	1.678	1.679/1.678	18/9
$\bar{3}01$	1.575	1.574	3
$\bar{3}11$ / $\bar{3}01$	1.555	1.558/1.553	3/1
061	1.553	1.552	1
311	1.538	1.537	5
$\bar{1}02$	1.515	1.517	2
102	1.506	1.504	2
$\bar{1}61$	1.494	1.495	8
161	1.491	1.489	5
042	1.357	1.356	9
080	1.338	1.339	12

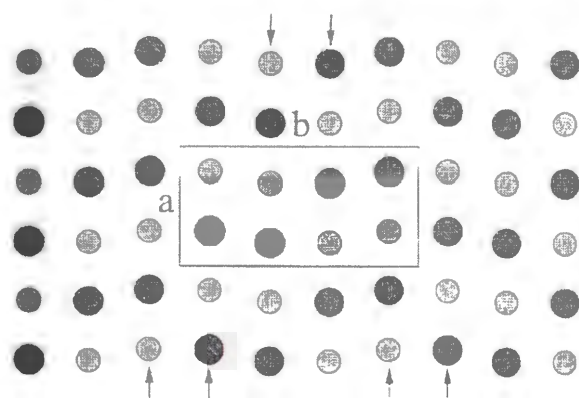
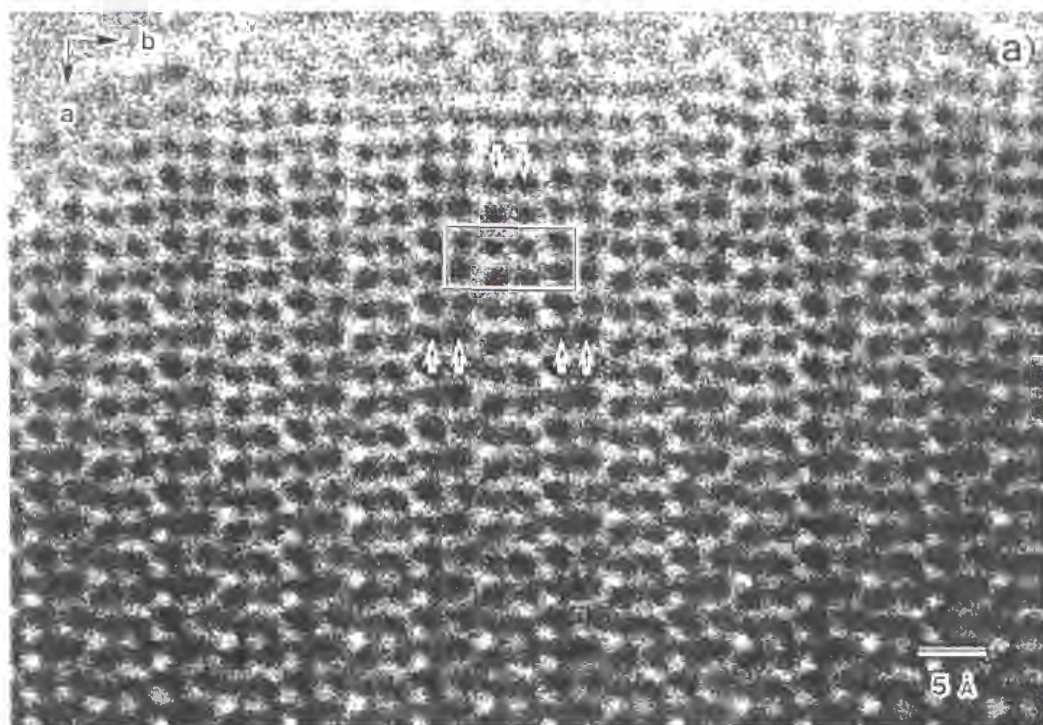
表 4-5

CaCuO₂ (II) の HREM イメージのシュミレーションに用いた原子座標

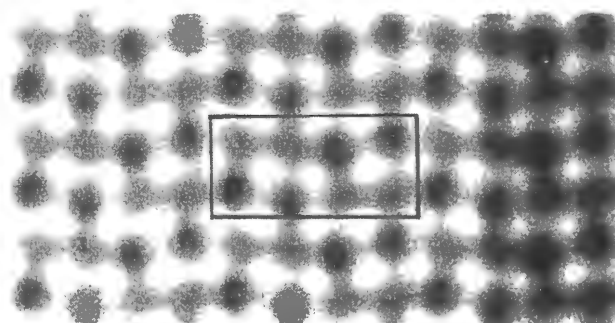
原子	サイト	x	y	z
Cu(1)	2a	0.725	0.130	0.089
Cu(2)	2a	0.775	0.370	0.089
Ca(1)	2a	0.193	0.114	0.536
Ca(2)	2a	0.307	0.386	0.536
O (1)	2a	0.974	0	0
O (2)	2a	0.474	0	0
O (3)	2a	0	0.251	0.042
O (4)	2a	0.5	0.251	0.042

空間群 $P2_1$ (No. 4)、格子定数 $a = 5.4150(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7079(1) \text{ \AA}$, $c = 3.1501(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.886(7)^\circ$, $Z = 4$

晶の端を観察しているので、イメージの暗い点は、金属原子コラムに対応する。図中矢印で示した金属イオンは a 軸方向に一列に並んでいる。その列は b 軸方向に規則性を持って並んでいる。図中の四角で囲ったユニットセルに着目すると b 軸に垂直な鏡面がないことは明らかである。したがって、空間群は $P2_1/m$ ではなく $P2_1$ であると思われる。この HREM 像で暗いドットのうち大きなものが Cu 原子、小さなものが Ca 原子をそれぞれ表していると考えられる。XRD パターンから、 $a = 5.4150(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 10.7079(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.1501(2) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.886(7)^\circ$ の格子定数を持つ化合物であることが分かった。表 4-4 に各面間格子の観測値、計算値および観測 X 線強度比とそれらの面指数を示した。この β の値は図 4-15(c) に示した ED のパターンから得られる $\beta \sim 93^\circ$ より弱冠小さな値になった。ED より求められた β の値は電子顕微鏡のレンズの歪みによって実際よりも大きく観察されたと推測される。図 4-17(a) および 17(b) に得られた試料の XRD パターンと、HREM より求めた構造モデルを用いた回折パターンのシュミレーション結果を示した。リートベルト解析は、不純物相が共存するため納得いく微細構造データは得られなかった。何かの手法によって単相に近い試料を作成できない限り、これ以上の結晶の微細構造の決定は不可能である。使用したモデルの原子座標を表 4-5 に示してある。これを基にマルチスライス法による HREM 像の計算を行った。その結果を図 4-16(c) に示した。実験から得られた像 (図 4-16(a) あるいは



(b)



(c)

図4-16 (a)は、電子顕微鏡を c 軸方向に観察される代表的なHREM像 (b),(c)は、リートベルト解析によって求めた原子座標を用いて描いた結晶構造モデル。黒丸は銅原子、灰丸はカルシウム原子を表している。

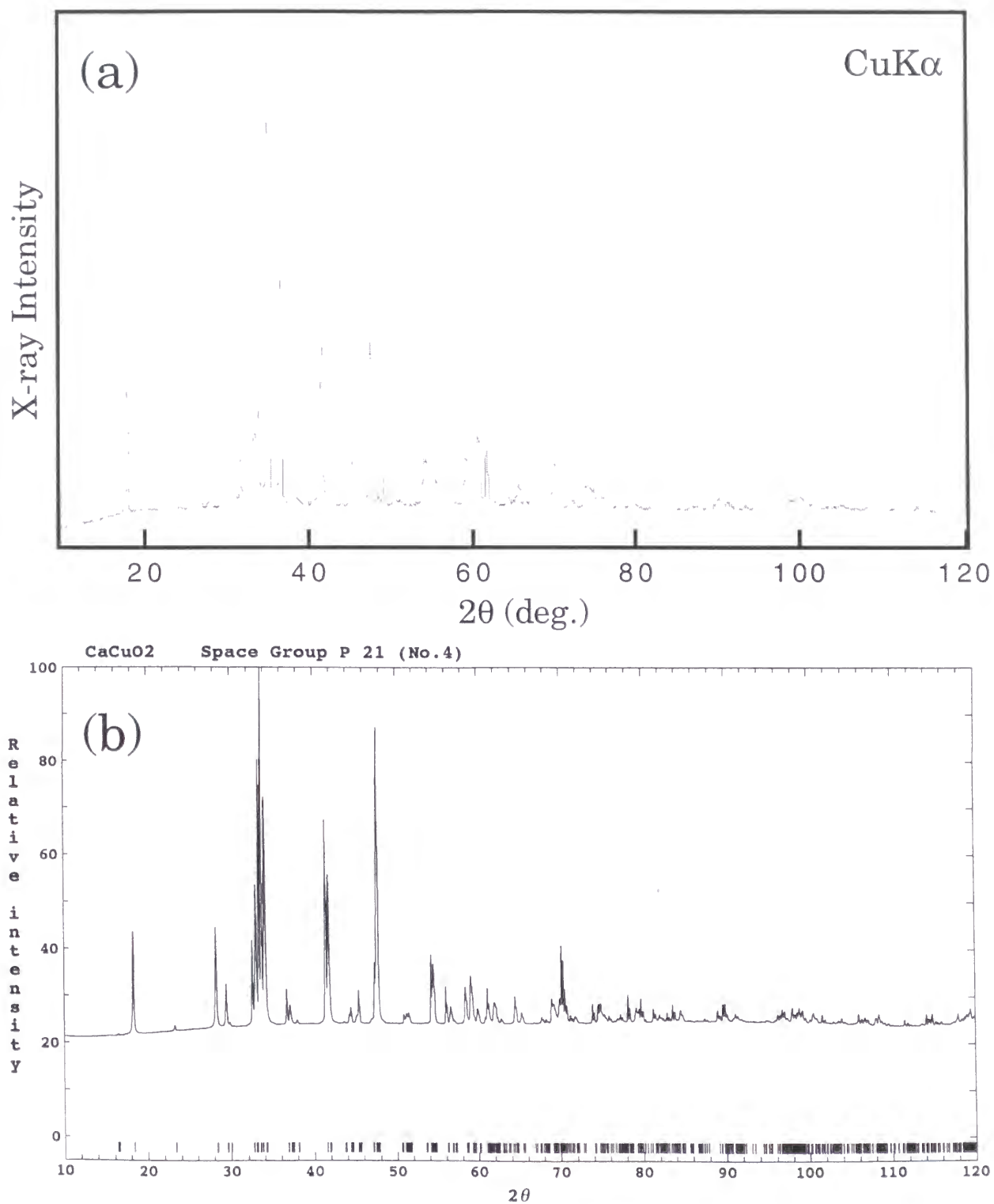


図4-17 $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ のほぼ単相と思われる試料の粉末X線回折実験結果(a)とHREM像を空間群 $P2_1$ (No.4)でモデル化した座標を用いシミュレーションした結果(b)。合成した試料のパターンは、シミュレーションにほぼ一致していることが分かる。しかしながら、細かな相違に関しては議論の余地は十二分に残っている。

16(b)) と比較すると非常によく一致を示すことから、表4-5に示した結晶モデルの金属イオンの配置は、実際の結晶構造にかなり近いものであることがうかがえる。

結晶構造モデルを図4-18に図解した。Cu-O層では、 CuO_4 四角形が隣接した CuO_4 四角形と辺共有し、さらに、次に隣接している CuO_4 四角形と頂点を共有するといった、新しいCu-Oネットワークであると予想される(図4-18(a))。また、短いc軸長からCu-O層の面間に酸素原子は存在せず、Caだけからなる層を挟みながら、積層していると思われる(図4-18(b))。このような新しい2次元Cu-Oネットワークを持つ化合物の磁気特性は非常に興味深い。 $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ の単相の合成が不可欠である。

無限層化合物の構造を図4-19に示した。これを $[110]$ 方向に $\sqrt{2}a_p$ の間で頂点共有したジグザグ鎖を含むように切り取って、それを $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に $a_p/\sqrt{2}$ だけずらし、再び隣接した CuO_4 四角形同士が辺を共有するように結合させると図4-18(a)にあるような $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ の結晶構造ができあがる。量子スピンはしご化合物である $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ や SrCu_2O_3 と構造を比較することは結晶化学的にも興味をもたれるところである。Sr-Cu-O系の酸化物の場合、無限層化合物の CuO_2 面を $[100]$ 方向に切り取り、辺共有するように結合し直すとこれらはしご化合物の構造になる。つまり、高圧下に存在するカルシウム銅酸化物とストロンチウム銅酸化物との結晶化学的な大きな相違は、2次元 CuO_2 面の切り出す方向にあるようだ。

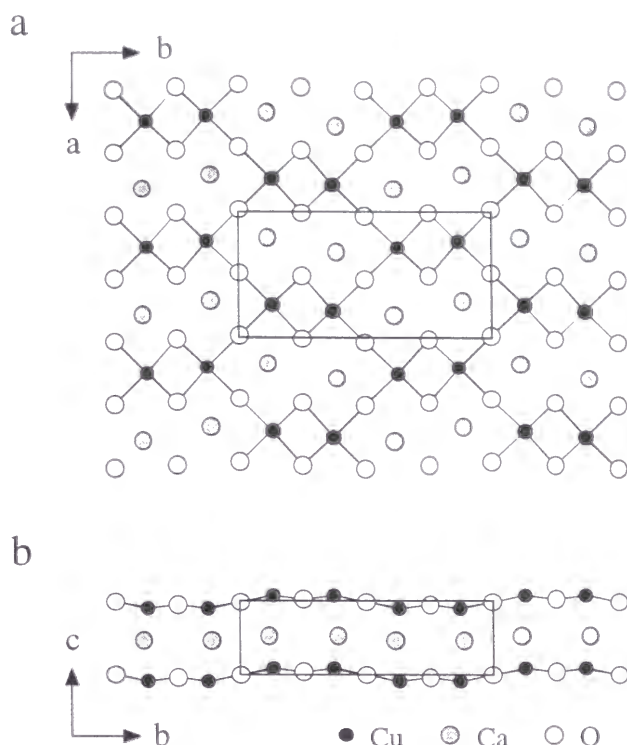


図4-18 $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ の結晶構造モデル。面内は新しいCu-Oネットワークから構成され(a)、Cu-O面間はCa層によって仕切られている(b)と予想される。また、Cu-O面は平面より多少歪んでいると思われる。

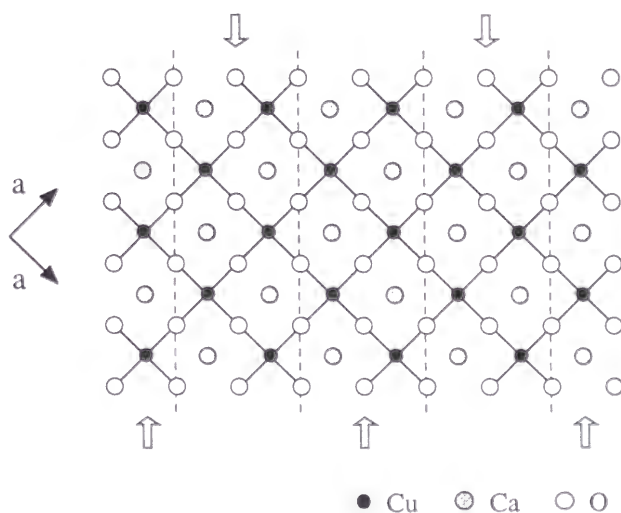


図4-19 無限層化合物 $\text{CaCuO}_2(\text{I})$ の結晶構造。図中の矢印方向にそれぞれ $a_p/\sqrt{2}$ ずらすことによって $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ の CuO_2 面になる。

参考文献

- [4-1] J. Karpinski, I. Mangelschots, H. Schwer, K. Conder, A. Morawski, T. Lada, and A. Paszewin, *Physica C* **235-240** (1994) 917.
- [4-2] M. Isobe, K. Li, Y. Matsui, T. Oota, M. Onoda, F. Izumi, T. Nakano, H. Hayakawa, T. Matsumoto, and H. Takayama-Muromachi, 超伝導コミュニケーションズ, **6** (1997) 10.

第5章 はしご化合物 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の構造と磁性

5.1 目的

2本足のはしご構造をとりながらもはしご同士の頂点酸素を介した3次元性が指摘されている $(\text{La}, \text{Sr})\text{CuO}_{2.5}$ に本章では注目した。この化合物は Sr を空孔として導入することで、明確な絶縁体から金属への転移が認められているが [1-18, 19]、強い3次元性のために理論的に予測されている超伝導性 [1-17] は示さなかった。最近、はしご間の相互作用が強ければ3次元磁気秩序が生まれ、逆に、弱ければスピン液体状態になり得ることが理論的に予想されている [1-24]。この章では、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CuO}_{2.5}$ のはしご間の相互作用を変化させるために、La イオンよりも小さなイオン半径を持つ Sc や Y を La 位置に置換させ、系の擬1次元化および空孔導入による超伝導化を狙った。

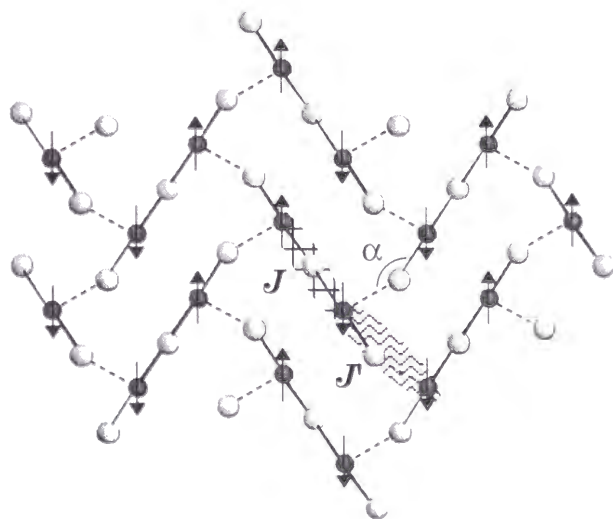


図5-1 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の結晶構造。図には La 原子は示していない。黒丸は Cu 原子、白丸は O 原子をそれぞれ表している。矢印は、予想されるスピンの方向。チェック部分がはしご内の Cu 間相互作用 (J)、波線部分がはしご間の Cu 間相互作用 (J') である。

$\text{LaCuO}_{2.5}$ のはしご間相互作用について次のような理論的仮説が立てられている [1-24] はしご間の Cu-Cu 間相互作用 J' がはしご内の相互作用 J に比べて十分小さい場合 SrCu_2O_3 のようなスピングャップを持つが、 J' が大きくなり $J'/J > 0.12$ になるとはしご間の相互作用が無視できなくなり、系は3次元的になると予想されている。 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の J'/J は約 0.13 と見積もられており、量子臨界点に近いと、何らかの方法で $J'/J < 0.12$ になればスピングャップを持つ1次元的な化合物になり得ることが指摘されている。そこで J' を化学的に小さくする方法を考える。 $\text{LaCuO}_{2.5}$ は結晶中で 152° のはしご間のなす角度 (α) をとっている (図5-1)。いまその角度 α が 180° の場合を考えると、頂点酸素を介して1つの Cu イオンの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道ともう一方の Cu イオンの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が直交するため強い強磁性超交換相互作用の存在が考えられる。ところが、上述したように実際は $\alpha \sim 152^\circ$ であることからそれよりは弱い強磁性の相互作用が予測される。つまり、 α を小さくすれば J' もまた小さくなる可能性があるわけだ。La イオンよりも小さなイオン半径の Nd イオンからなる類似構造の $\text{NdCuO}_{2.5}$ は $\alpha \sim 149^\circ$ [5-1] をとることが分かっている。つまり La イオンをより小さなイオン半径を持つものでしかも磁性を考えやすくするために非磁性の3価のイオンに置換すれば良いことを思いつく。Shannon のイオン半径表 [5-2] の値を用いると、 La^{3+} イオンは8配位では 1.160\AA である。そこで、La 位置を置換させるイオンとして Sc^{3+} イオンおよび Y^{3+} イオンを選んだ。これらはそれぞれ8配位で 0.870\AA (Sc^{3+} イオン) および 1.019\AA (Y^{3+} イオン) のイオン半径をとる。特に、Sc 置換の場合小さな α が期待できる。本実験では La を Y あるいは Sc で置換することによってはしご間の相互作用および化合物の

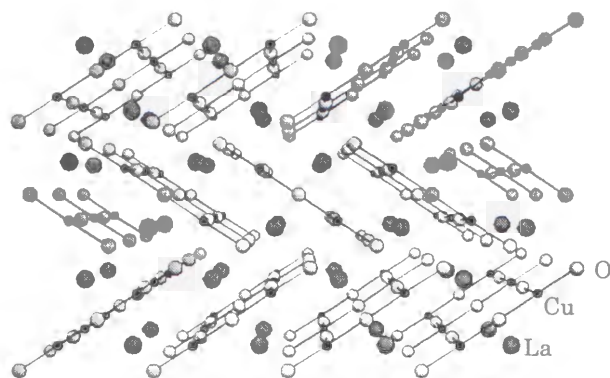


図5-2 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の結晶構造。黒小丸は銅原子、白丸は酸素原子、灰大丸はランタン原子を表す。

次元性がどのように変化するのか構造パラメータと磁化率測定から探った。またホールとして Sr^{2+} の導入を行い超伝導化を目指した。

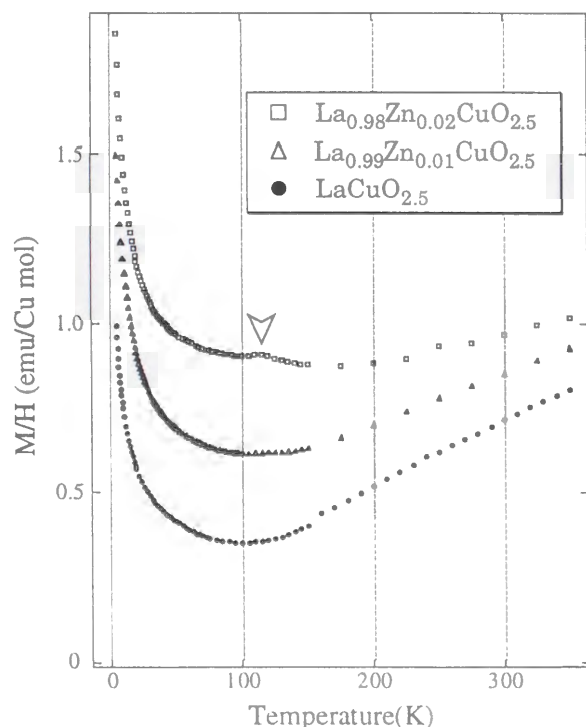


図5-3 $\text{LaCuO}_{2.5}$ と Zn を Cu 位置に一部置換させた試料の磁化率の温度依存性 $\text{LaCuO}_{2.5}$ は熱活性型の磁化率を示す SrCu_2O_3 と異なり Zn 導入しても低温域の Curie 成分にほとんど変化が見られない。

5.2 実験方法

高压合成のための原料として、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ および、 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ を選んだ。また、Sr のソースとしては SrCO_3 と CuO を焼成し作製した SrCuO_2 を用いた。 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ は常圧下において La_2O_3 と CuO を用いて 1268~1276K にて粉碎を繰り返しながら 120 時間焼成して得た。これら原料を $\text{La}_{1-x-z}\text{Y}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_{2.5}$ あるいは $\text{La}_{1-y-z}\text{Sc}_y\text{Sr}_z\text{CuO}_{2.5}$ の各組成に見合うように秤量後、メノウ乳鉢中にて混合・粉碎した。試料の高压処理はピュアな $(\text{La},\text{Sr})\text{CuO}_{2.5}$ が合成された高压合成条件 [1-18] に近い、6GPa の圧力下で 1123K にて 30 分間焼成した。得られた試料の一部について水素還元法による酸素量測定を行ったが、いずれもほぼ定比の酸素量 (2.5) であった。

5.3 結果と考察

図5-2に母体化合物である $\text{LaCuO}_{2.5}$ の結晶構造を示した。紙面の上下に向かってはしごの2本の足 (CuO_2 鎖) が伸びている。はしご面内の Cu 間結合距離は、はしごの横木方向および足方向でそれぞれ 1.965Å および 1.941Å、また、はしご間の Cu 間結合距離は 2.285Å である。はしご間の相互作用は面内の両端に位置する酸素原子を介して起こっていると考えられている。はしご間の相互作用の大きさは面内の約 1/10 (~10meV) で、かつ、強磁性的な相関が働く [1-22] ことが現在までに明らかとなってきた。ただ磁化率測定結果にこの反強磁性磁気秩序は明確に出現しない。 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の磁化率測定結果を図5-3に示した。 SrCu_2O_3 の場合と同様に高温側から低温側に向かって磁化率の減少がみられるが、さらに低温領域では Curie 成分による磁化率の増加が認められる。ところが、Cu の一部を Zn 原子で置

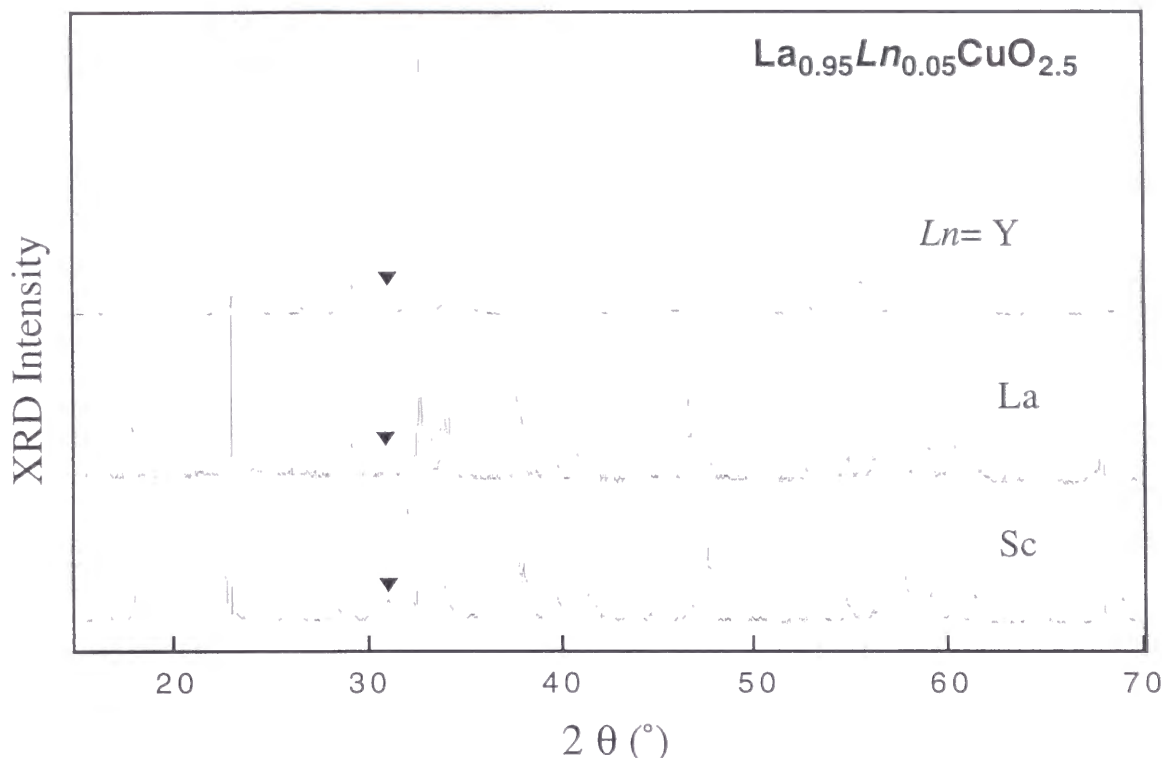


図5-4 $\text{LaCuO}_{2.5}$ 、 $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ と $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ の粉末X線回折結果。図中の矢印は不純物として析出した La_2CuO_4 のピークを示す。

換すると、Zn-1mol%で120K付近に磁化率のピークが現れ、Zn-2mol%にもなるとさらにはっきりとそのピークが際立つ（図5-3）。これこそが母体化合物が持つ3次元磁気秩序の証ではないかと思われる。

図5-4に $\text{LaCuO}_{2.5}$ と $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ ($x=0.05$) および $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ ($y=0.05$) の試料のXRDパターンを示した。20~32°のメインピークの強度比で規格化してある。いずれの試料にも不純物として La_2CuO_4 が認められた（~2mass%）。選択配向性は認められないが、各置換試料間で(110), (120), (141), (230) / (041), (240) / (231) の各面指数ピークに明確な強度比の相違がある。合成した全ての試料に対してXRDリートベルト解析による結晶構造解析を行った。図5-5にその代表として $x=0.025$ の試料のフィッティング結果を示した。また、解析した結果得られたYおよびScの置換量

0.025の試料の原子座標を表5-1にまとめた。これらの組成試料のみならず、いずれの試料についても広角側まできれいにフィッティングでき、フィッティングの善し悪しを表す R_{wp} と S 値は全試料においてそれぞれ $R_{\text{wp}} \sim 3\%$ $S \sim 2$ であった。図5-6でXRDリートベルト解析によって得られた各試料のはしご間結合距離 ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{apex}}$) と α 値の置換による影響を検討する。横軸の原点は $\text{LaCuO}_{2.5}$ の値 [1-19] を表す。La位置をYに置換させると $\text{Cu}-\text{O}_{\text{apex}}$ 間結合距離は縮まりさらに α は4°も大きくなることから、 J' は大きくなることが予想される。逆に、Sc置換を行うと $\text{Cu}-\text{O}_{\text{apex}}$ 間は0.05Å以上離れさらに α は6°小さくなることから、 J' はかなり小さくなることが予想される。このように、Laイオンよりも小さな半径を持ったYおよびScを置換したにも関わらず、それぞれの構造パラメータ ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{apex}}$ 間

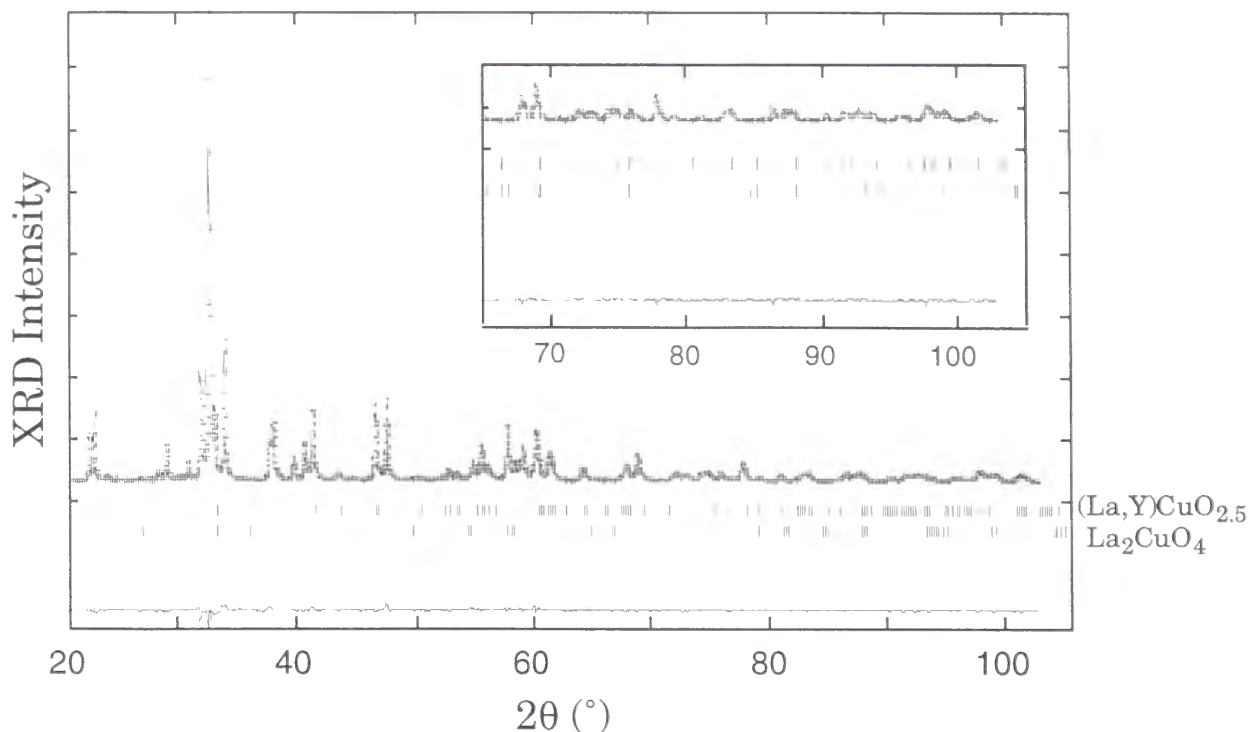


図5-5 $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ 試料のリートベルト解析結果。十字は実測値、実線はフィッティング結果である。主相と不純物として析出した La_{214} のそれぞれのピーク位置と、実測値と計算値の偏差を下部に示してある。

結合距離と α) に全く相反する変化が認められた理由は良く分からない。

置換を行った各種試料の $H = 10 \text{ kOe}$ にて測定した磁化率の温度依存性を図 5-7 に示す。Y 置換試料 (図 5-7(a)) では、上述した

構造パラメータから予想した通り、いかにもはしご間の相互作用の大きさ J' が大きくなったような結果が得られた。 $x=0.025$ で $x=0$ の $T_N \sim 120 \text{ K}$ よりかなり高い 300 K 付近から磁化率に増加が確認された。Y 置換量が増加するにしたがいその磁化率の増加は顕著になっていく。置換上限の $x=0.05$ では同様に $\sim 300 \text{ K}$ から始まる明確な 3 次元磁気秩序の存在が明らかである。 T_N の上昇から J' が大きくなったと予想できる。この試料を低磁場 $H = 100 \text{ Oe}$ にて測定するとキャントスピン磁性 (寄生強磁性) に特有の変化がみられた (図 5-8)。Sc 置換試料の磁化率測定 (図 5-7(b)) では、 $y=0.025$ で 15 K 付近に 3 次元磁気秩序に伴うと思われるカスプが出現し、 $y=0.05$ でさらにはっきりと認められるようになった。つまり、 α が小さくなり、 J' も小さくなることによって T_N が低くなったことが以上の結果から推測される。これは上記の構造パラメータから

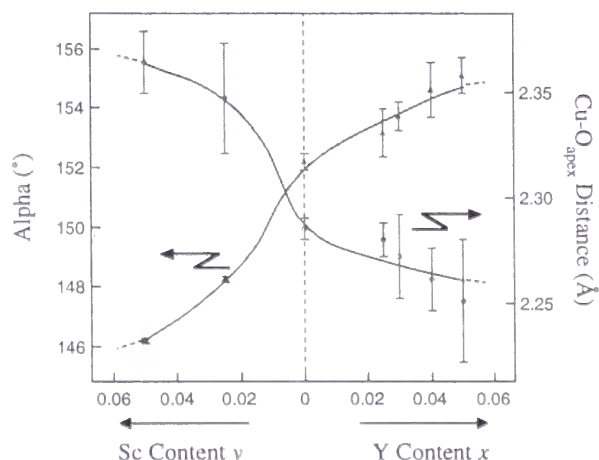


図 5-6 La 位置を各イオンに置換させた場合のはしご間のなす角度とはしご間距離。

表 5-1

XRD リートベルト解析の結果得られた $\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$ および $\text{La}_{0.975}\text{Sc}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$ の原子座標

原子	サイト	g	x	y	z	B_{150} (\AA^2)
$\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$						
La	4h	0.975	0.3126(2)	0.3608(1)	0.5	0.73(3)
Y	4h	0.025	0.3126(2)	0.3608(1)	0.5	0.73(3)
Cu	4h	1.0	0.2906(5)	0.1052(3)	0.0	1.51(19)
O (1)	4g	1.0	0.2866(16)	0.1035(9)	0.5	1.0
O (2)	4g	1.0	0.0807(15)	0.2981(8)	0.0	1.0
O (3)	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0
$\text{La}_{0.975}\text{Sc}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$						
La	4h	0.975	0.3124(5)	0.3606(4)	0.5	0.90(8)
Sc	4h	0.025	0.3124(5)	0.3606(4)	0.5	0.90(8)
Cu	4h	1.0	0.2917(13)	0.1059(7)	0.0	0.82(17)
O (1)	4g	1.0	0.2847(44)	0.1078(26)	0.5	1.0
O (2)	4g	1.0	0.0906(41)	0.3031(22)	0.0	1.0
O (3)	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0

空間群 $Pb3m$ (No.55); $\text{La}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$: $a=5.55246(8)\text{\AA}$, $b=10.4773(1)\text{\AA}$, $c=3.88265(5)\text{\AA}$ ($R_{\text{WP}}=3.2\%$, $R_F=2.4\%$, $R_I=3.6\%$, $R_P=2.3\%$, $S=0.92$); また、 $\text{La}_{0.975}\text{Sc}_{0.025}\text{CuO}_{2.5}$: $a=5.55147(9)\text{\AA}$, $b=10.4733(2)\text{\AA}$, $c=3.88233(6)\text{\AA}$ ($R_{\text{WP}}=3.6\%$, $R_P=2.6\%$, $R_I=4.1\%$, $R_F=2.6\%$, $S=1.01\text{\AA}$); $Z=4$.

Cu と (La,Y) あるいは (La,Sc) の熱振動パラメータ B_{150} については計算を行ったが、酸素については 1.0 に固定した。

の推論に合致している。この Sc 置換試料は 徐々に減少し、それ以下の温度領域では不
 $T_N \sim 15\text{K}$ ではほぼ擬 1 次元化合物に近いもの 純物や自由 Cu^{2+} スピンに起因する磁化率の
 になっていると思われる。そこで、超伝導 増加がみられる。また試料の抵抗率測定を
 化の興味からホールとしての Sr^{2+} ($z=0.15$) 行った結果、 $(\text{La,Sr})\text{CuO}_{2.5}$ で報告された絶
 の導入を試みたが残念ながら超伝導性は認 縁体からの金属への相転移も認められず、
 められなかった (図 5-9)。しかし、 $y=0.05$, ほぼ同じような抵抗値でしかも半導体的な
 $z=0$ にみられた 15K 付近での 3 次元磁気秩 振る舞いを示すのみであった。はしご間の
 序に伴うカスプは消失していることと、低 相互作用 J' の大きさによってこのような
 温域での磁化率が大きく減少していること 本質的な相違が現れたと思われる。擬 1 次
 は注目すべきことである。さらに $y=0$, 元に近い基底状態を持つ Sc 置換試料では結
 $z=0.15$ では 5K での磁化率が $\sim 5.0 \times 10^{-4}$ 晶としての次元性が低いためキャリアを導
 emu/Cu mol の値をとるほぼ常磁性的な振 入しても局在性が強く半導体であると考え
 る舞いを示す [1-19] のに対して、 $y=0.05$, られる。

$z=0.15$ では 300~100K 範囲で磁化率は 図 5-10 に得られた結果から予想される α

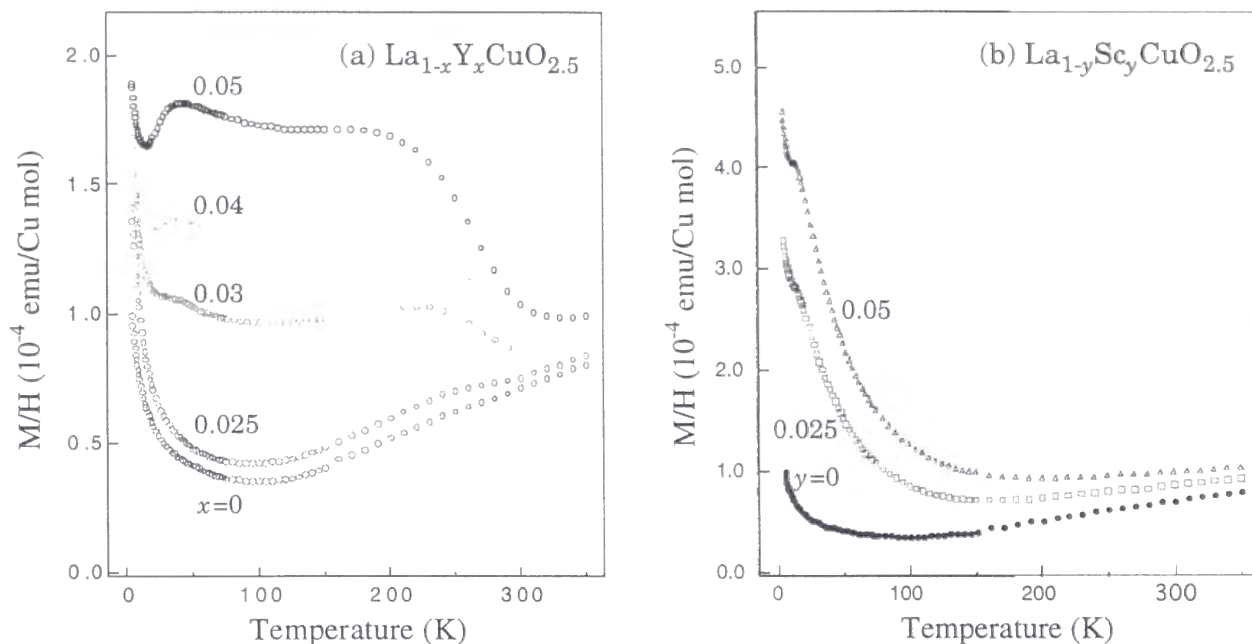


図5-7 $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{2.5}$ (a)と $\text{La}_{1-y}\text{Sc}_y\text{CuO}_{2.5}$ (b)の磁化率測定結果。磁場は10kOeで測定した。Y導入した場合の試料の反強磁性転移温度 (T_N) は $\sim 300\text{K}$ である。Sc導入試料の場合は $T_N \sim 10\text{K}$ とかなり低いことは注目すべきである。

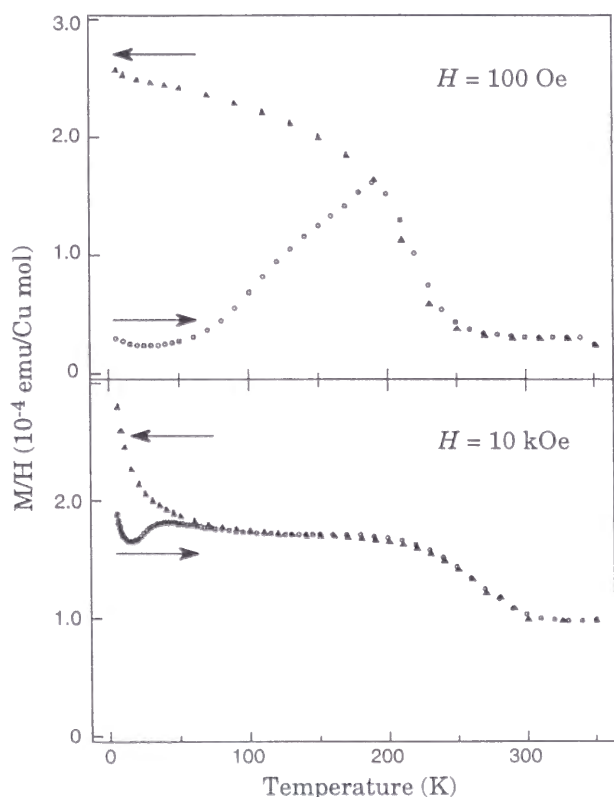


図5-8 $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_{2.5}$ の磁化率の温度依存性。丸印はZFC、三角印はFCでのデータを示す。低磁場測定結果から、この試料がキャントスピン磁性体であることが分かる。高磁場測定で、30K付近に見られるヒステリシスは、スピンの傾きがなくなることに対応しているものと予想される。

と J'/J の相関を示した。 α が大きくなる Y 置換の場合はしご間の強磁性相互作用は大きく、逆に、 α が小さくなる Sc 置換ではその相互作用は小さくなる。また Sc 置換試料は 3 次元化合物でありながらも、磁化率に磁気秩序が出現する温度から、スピニングギャップを持つ擬 1 次元的な化合物になりつつあるものと思われる。ただ、これらのことを断言するには問題点がいくつかある。まず、(1) 図 5-10 に示したような系統的な相互作用の大きさの変化が構造パラメータからは考えられるが磁化率からはほぼ同じような転移温度しか得られていないことである。さらに、もう 1 つ重要な問題点がある。それは、(2) 磁化率でもともと 3 次元磁気秩序が明確に現れないので図 5-7 に認められた磁気秩序の他にも 3 次元的な秩序が起きている可能性があることである。このうち、(2) については NMR などの他の実験手段を行わない限り完全には理解できない。しかし、Cu 位置の一部を Zn に置換することで母体の $\text{LaCuO}_{2.5}$ の 3 次元磁気秩序が磁

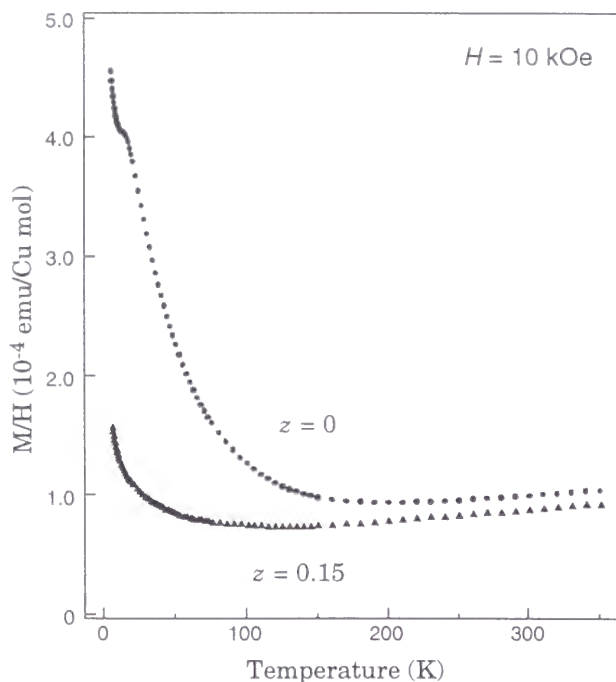


図5-9 $\text{La}_{0.95-z}\text{Sc}_{0.05}\text{Sr}_z\text{CuO}_{2.5}$ 組成式で $z=0$ および 0.15 の試料の磁化率の温度依存性。Sr 置換によって $\sim 10\text{K}$ のピークは消滅する。また、より強い熱活性型の温度依存性を示すことは面白い。

化率の温度依存性に出現することを先に述べた。これを利用して、もし Y や Sc 置換を行った試料に同時に Zn 置換も行えば、既知の磁気転移の他に存在するかもしれない磁気秩序を知り得ると考えられる。そこで、Sc 置換 ($y=0.05$) と Zn 置換 ($1.5\text{mol}\%$) を同時に行った試料を合成しその磁化率を測定することで他の磁気転移の有無を探ったが、3次元磁気転移温度は変化せずカスプが多少明確になったことと自由 Cu^{2+} スピン密度が増加したこと以外に特に特筆すべき変化は認められなかった。このことから、この Sc 置換試料では磁化率に確認される $\sim 15\text{K}$ 以外の 3 次元磁気秩序はおそらく存在せず本質的に擬 1 次元に近い化合物であることが予想され、(2) についてはほぼ否定できる。一方、(1) については Y や Sc が全く置換されていない相と多く含まれる相との相分離という理由が考えられる。だが、XRD ピークの半値幅には特に大きな変化は認められなかったことからこれを結論付けるには難しい。今後の検討課題である。

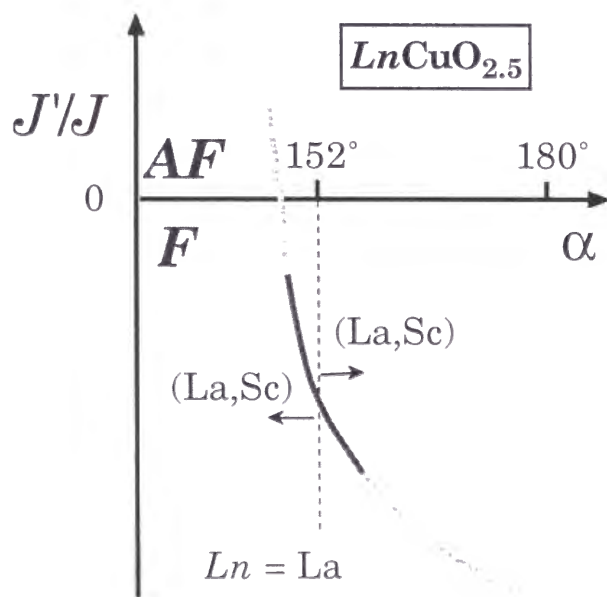


図5-10 $\text{LnCuO}_{2.5}$ 系はしご化合物のはしご間のなす角度によるはしご間相互作用の大きさの変化モデル。相互作用の大きさは、反強磁性的であれば正、強磁性的であれば負として描いた。

参考文献

- [5-1] N. Kobayashi, Z. Hiroi, and M. Takano : (to be prepared).
- [5-2] R.D. Shannon and C.T. Prewitt : *Acta Crystallogr.*, **B 25** (1969) 925.

第6章 まとめ

高压合成法を用いて銅酸化物の超伝導性、磁気特性、化合物の次元性と結晶構造との関係や状態図の作製などを第3章から第5章に分けて検討してきた。それぞれを簡単に以下にまとめた。

頂点塩素を持つ $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

新しい高温超伝導体を高压合成法を用いることによって合成することに成功した。結晶構造は K_2NiF_4 型構造でありながら、超伝導の舞台といわれる CuO_2 面の上下の頂点イオン位置は全てCl原子であることは特筆すべきことである。また、このような「頂点酸素を持たない」銅酸化物で超伝導性が認められたことは高温超伝導発現機構に対する観点でも興味深い。一般に知られているホール導入型高温超伝導体ではキャリア導入によって頂点酸素がCu原子に近づく局所的な構造変化が見られるが、新しい超伝導体である $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ではNa導入によって逆に頂点塩素がCu原子から離れる挙動を示したことは結晶化学的にも面白い。

高压下における A-Cu-O 系状態図の研究

高压下での SrO-CaO-CuO 擬3元系の平衡状態図を作製し、それぞれの相関係および結晶構造を明らかにした。この系には低次元量子スピン化合物がいくつかあり、それらの固溶域を明らかにすることは重要なことである。銅酸化物超伝導体が必ず有している CuO_2 面を持つ無限層化合物 (ACuO_2) は $\text{A}=\text{Sr}\sim\text{Ca}$ まで全率固溶することが分かった。はしご化合物である ACu_2O_3 と $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ はそれぞれ $\text{A}=\text{Sr}\sim\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ 、 $\text{A}=\text{Sr}\sim\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$ の固溶域を持つ。1次元鎖の A_2CuO_3 は高压下においても

$\text{A}=\text{Sr}\sim\text{Ca}$ で全率固溶した。 SrO-CuO 擬2元系に比較して CaO-CuO 擬2元系は強い圧力依存性を示した。また、今までにない Cu-O ネットワークを持つ新しい銅酸化物 $\text{CaCuO}_2(\text{II})$ を発見し、その結晶構造のモデルを提案した。

はしご化合物 $\text{LaCuO}_{2.5}$ の構造と磁性

ホールをキャリアとして導入できることから理論的に予言される超伝導性が出現してもおかしくない2本足はしご化合物である $\text{LaCuO}_{2.5}$ の3次元性の打破を狙い、La位置へ小さなイオン半径を持ったYやScの置換を試みた。置換に伴い、結晶構造には大きな変化が認められ、しかもそれがこの化合物自身の次元性に関わるものと思われる結果が得られた。Y置換を行った場合、 $\text{Cu-O}_{\text{apex}}\text{-Cu}$ のなす角度が 180° に近づくことからはしご間の相互作用が大きくなることが予想され、磁化率測定でもこれを示すより高温での3次元磁気秩序が認められた。逆に、Scを置換すると構造パラメータからはしご間の相互作用が弱まることがうかがえ、磁化率測定にもその傾向が認められた。このように金属イオンを数パーセント変化させるだけで結晶構造さらに物性にも大きな影響が現れたことは非常に興味深い。

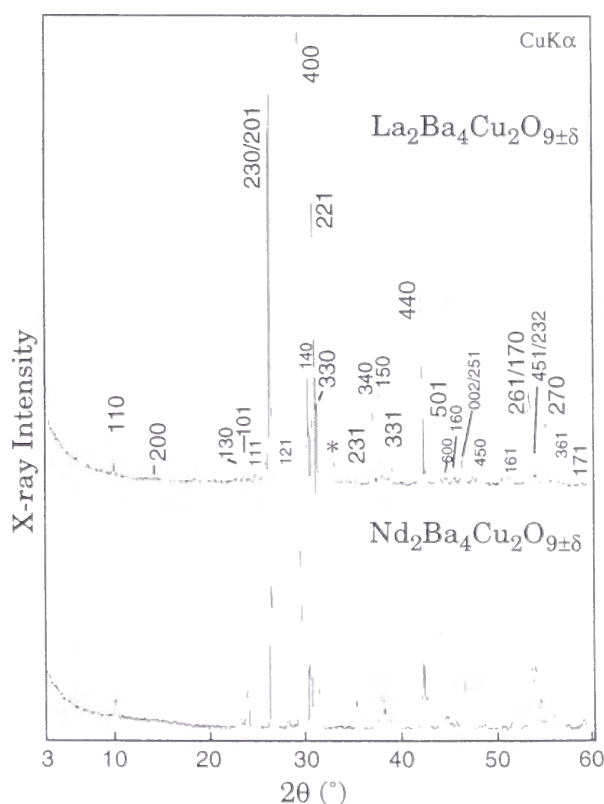
以上の結果は、銅酸化物の高压下での合成や、低次元化合物の化学や物理の発展に大きな影響を与えるものと考えている。しかし、ここに登場した銅酸化物以外にも数多くのアルカリ土類金属を含む銅酸化物が存在しているし、また、未だ知られていない面白い構造あるいは物性を示す化合物が数多く存在することが、特に、高压下において期待されることから、まだまだ注目すべき研究対象であることには間違いがない。

付録

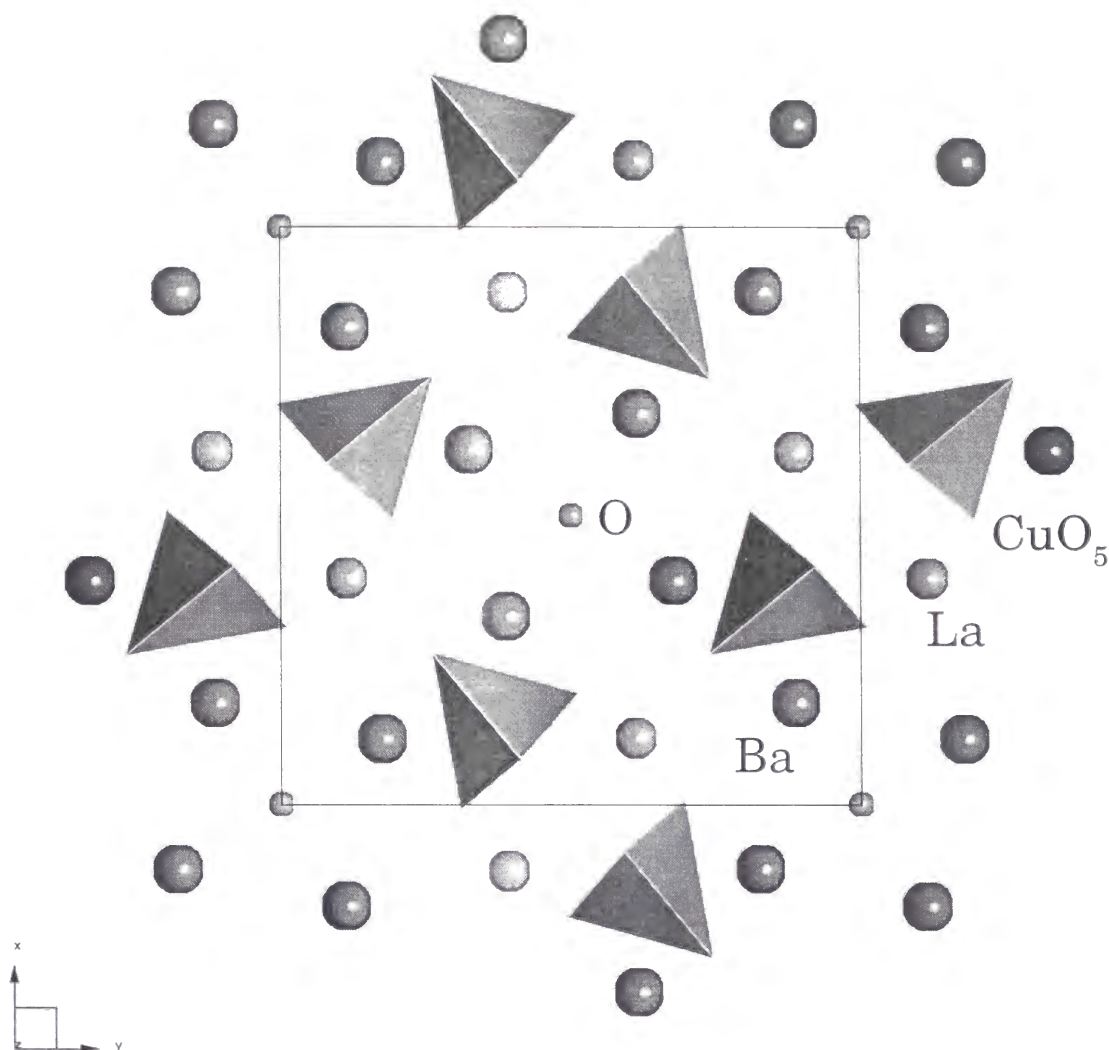
1 緒言

この章では、新しい低次元化合物の探索の結果発見した $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の合成方法、結晶構造と基本的な特性について簡単に触れておく。この化合物は、1993年に発見された $\text{Nd}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ [A1] と類似構造であると思われる。まず、Nd系の構造について詳しく検討する。結晶構造は図A2に示したLa系のものを参照してもらいたい。 CuO_5 四角錐が頂点共有しながらc軸方向に鎖状につながっている。これが CuO_2 底面側でNdイオンを挟みながら向かい合うユニットを構成している。このユニット同士はc面内で90°ずつ回転したように配列されていて、それらが[BaO]岩塩型層によって仕切られている構造をとる。このような構造は高压下で熱処理することによって時として層状構造に転移する場合があるが、この化合物では期待されるような構造転移はなく分解してしまった。これはこれから述べるLa系化合物についても同じ結果であった。結晶中でNdイオンは自身を挟む CuO_5 四角錐の端の酸素4個と鎖の結合に関与する酸素2つそして隣接する別のユニットの頂点酸素1個の計7配位していると考えられている。その距離は $2.44\sim 2.52\text{\AA}$ でほぼ同じ距離に酸素を従えている。鎖の面内ではCuイオンは酸素イオンと $1.938\sim 1.943\text{\AA}$ のかなり等方的な結合をしているが、頂点酸素との距離は約 2.47\AA とかなり離れていることから、1次元鎖としての特性を強く示す期待が持てる。また、ところどころに4個のBaイオンによって囲まれながら酸素が存在する。このサイトの酸素が優先的に還元時には抜け、酸化時には挿入されることが予想される。この化合物は空气中で焼成することで簡単に得られる。実験開始当初はこの化合物の

酸素量を調整することでCuの見かけの価数を変化させ、推測される1次元鎖としての特性がどのような変化をするのかを検討した。しかしながら、Ndイオンの大きな磁気モーメントに阻まれ詳細な考察はできなかった。そこで、Ndを磁性を示さないLaに換えることができたという単純な発想から $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の合成を試みた。この合成にはかなりの困難を極めたが、1年以上かけて研究した結果、単相を得るための合成方法を知り得た。ほぼ単相の $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の酸素量とLaサイトのSr置換によるキャリア導入を行い構造と磁性の変化を検討した。



図A1 $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ と $\text{Nd}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ のXRDパターン。図中に示した星印は不純物として析出した $\text{La}_2\text{BaCuO}_z$ にもなうピーク。



図A2 XRD リートベルト解析結果による $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_2$ の結晶構造。五角錐は CuO_5 、大丸は Ba 原子、中丸は La 原子、小丸は O 原子をそれぞれ表している。四角線は基本単位格子の大きさを示す。鎖は紙面の上下方向に伸びている。

2 実験方法

原料に La_2O_3 、 BaCuO_2 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と Sr 置換試料では $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いた。ここで、 BaCuO_2 は、 BaCO_3 と CuO を酸素気流中で焼成し合成しておいた。これらを所定の組成となるように秤量後、混合・粉砕を行いペレットに成形した。ただし、各硝酸塩は 10 mol% 過剰になるよう秤量した。これを窒素を気流した 703 K になっている石英管中に挿入して、7.75 K/m の昇温速度で 1193 K まで上昇させ 18 時間焼成した。これより

遅いあるいは速い昇温速度では不純物 $\text{La}_2\text{BaCuO}_2$ などの析出が著しい。これを窒素雰囲気中で室温まで急冷後、粉砕し再びペレットとした。その後、1198 K になっている電気炉で窒素を気流させながら 24 時間再度焼成し、窒素雰囲気中で急冷し、室温になったところで電気炉から取り出した。この作業を 5、6 回繰り返すことによって目的の化合物を得た。試料は黒色で絶縁体であった。室温での抵抗値は、還元処理試料でも絶縁体であったが、Sr 置換を行った試

表 A1
 $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_{9.5}$ の XRD リートベルト解析によって
求められた原子座標

原子	x	y	z	B
Ba	0.112(1)	0.175(1)	0.75	0.9
La	0.391(2)	0.115(2)	0.25	0.8
Cu	0.110(2)	0.390(2)	0.25	0.6
O(1)	0.412(22)	0.921(16)	0.25	1.0
O(2)	0.0	0.0	0.5	1.0
O(3)	0.265(15)	0.259(14)	0.25	1.0
O(4)	-0.0102(11)	0.307(8)	0.25	1.0

空間群 $P4n2$ (No.118)、 $a = 12.1440(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 3.9168(3) \text{ \AA}$ 。熱振動因子 (B) は *Ref.* [A1] を参照した。また、全ての原子の B 因子は固定したまま計算を行った。

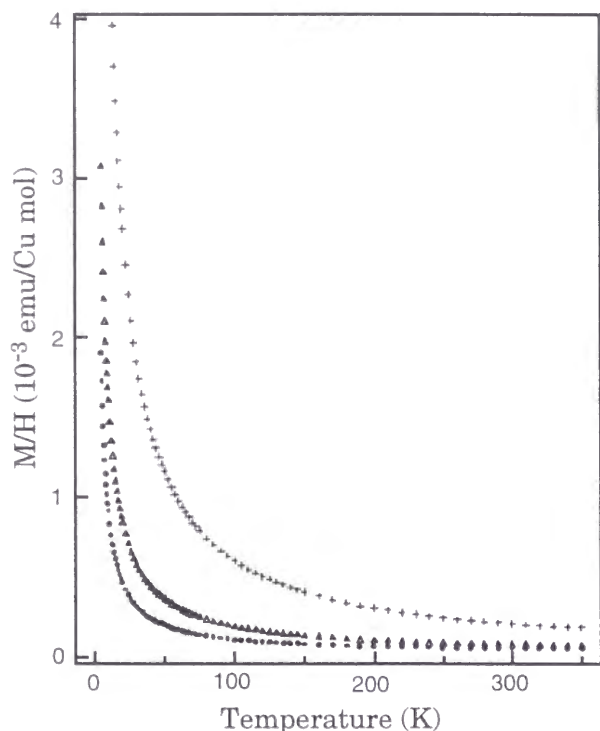
表 A2
各原子間結合距離

Ba-O(1)	2.995(3) \AA	$\times 1$
Ba-O(2)	2.68(3) \AA	$\times 1$
Ba-O(3)	2.88(2) \AA	$\times 1$
	2.61(2) \AA	$\times 1$
Ba-O(4)	2.93(7) \AA	$\times 1$
	3.09(2) \AA	$\times 2$
Cu-O(1)	1.75(3) \AA	$\times 2$
Cu-O(2)	1.98(3) \AA	$\times 2$
Cu-O(3)	2.62(3) \AA	$\times 1$
La-O(1)	2.37(2) \AA	$\times 1$
	2.44(3) \AA	$\times 1$
La-O(3)	2.33(2) \AA	$\times 2$
La-O(4)	2.49(1) \AA	$\times 2$
	2.53(2) \AA	$\times 2$

料では～数 $\text{M}\Omega$ となった。ほぼ単相であれば湿気に対して強く、3 日間空気中にさらして置いてもペレットの形状はもちろん、その構造も完全に保たれていた。ほぼ単相試料を 470 K～670 K にて $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 程度の真空中でアニールを行った。得られた多結晶体について XRD 測定を行い、そのデータを用いてリートベルト解析をした。測定条件は、測定範囲が $20^\circ \sim 120^\circ$ 、ステップ幅は 0.03° 、計数時間 10 秒である。磁化率は SQUID で磁場 10 kOe にて ZFC 測定した。

3 結果

$\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ と $\text{Nd}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の XRD パターンを図 A1 に示す。La 系の XRD ピークは Nd 系と類似しているおりほぼ同じ構造をとっていると思われる。詳細な結晶構造を決定するためにリートベルト解析を行った。空間群は Nd 系と同じ $P4n2$ を選んだ。フィッティングの善し悪しを示す各 R 値および S 値は、 $R_F = 9.03 \%$ 、 $R_B = 16.7 \%$ 、 $R_P = 12.1 \%$ 、 $R_{WP} = 17.0 \%$ 、 $S = 5.82$ であった。結



図A3 各試料の磁化率の温度依存性。それぞれ、丸印は焼成した試料、三角印は470Kにて真空中アニールした試料、十字印はLa位置をSrで10%置換させた試料のものを示す。

晶中でLaとBaとの無秩序配列が存在することが収束の悪さの主な原因として考えられる。格子定数は $a = 12.1440(8) \text{ \AA}$ $c = 3.9168(3) \text{ \AA}$ であった。得られた原子座標と原子間距離を表A1と表A2にそれぞれ示した。また、これを基に $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の結晶構造を図A2に描いた。面内の各Cu-O間結合距離は、鎖(c軸)方向は 1.98 \AA でNd系とほとんど変わらないが、鎖の端の酸素との結合距離は 1.75 \AA とかなり異方的である。頂点酸素とCu原子との結合距離は 2.62 \AA であることから、頂点酸素の面内のエネルギー状態への寄与は小さいことが予想され、強い1次元鎖の特性を示す可能性がある。

この化合物は酸素の不定比性を持つので、それを利用すれば化合物のキャリア量を制御できる。ところがLa系はNd系と異なり

非常に不安定で、酸素あるいは空気中でアニールを行うと低温でさえも分解してしまった。またアニールを真空中で行った場合、670 K以下ではその構造を保てたが、逆にそれ以上の温度では $\text{La}_2\text{BaCuO}_z$ などに分解してしまった。真空アニールによる結晶構造の大きな変化は認められなかったが磁化率は大きく変化した。これについては後で述べる。LaサイトへSrは $\sim 10\%$ 置換可能であった(Nd系では $\sim 25\%$)。酸素量が定比であれば、ホールとしてSrが導入されたために結晶中のCuイオンの見かけの価数は+2.10の組成である。Sr10%置換試料の格子定数は $a = 12.1410(3) \text{ \AA}$ $c = 3.9190(3) \text{ \AA}$ であった。

窒素中で合成した $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ と、それを真空中で470 Kおよび670 Kにてアニールした試料の磁化率測定結果を図A3に示した。残念ながら、測定温度域では $S=1/2$ の1次元鎖ハイゼンベルグ反強磁性体にみられる磁化率の熱活性型温度依存性は認められず常磁性的であった。しかしながら、一般のCurie-Weiss的な温度依存性を示すのは低温域に限られた。40 K以下でCurie-Weissフィッティングさせた結果、 $\chi_0 = 3.3(1) \times 10^{-5} \text{ emu/Cu mol}$ 、 $\theta = 0.55(2) \text{ K}$ 、 $C = 8.32(3) \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{emu/Cu mol}$ であった。有効磁子数は $0.26 \mu_B$ とかなり小さく磁気秩序の存在が考慮される。真空中にてアニールした試料も常磁性的な磁性を示したが、470 Kおよび670 Kアニール試料のそれぞれの値は、 $\chi_0 = 4.2(2) \times 10^{-5} \text{ emu/Cu mol}$ 、 $\theta = -0.34(2) \text{ K}$ 、 $C = 1.620(6) \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{emu/Cu mol}$ および $\chi_0 = 5.8(1) \times 10^{-5} \text{ emu/Cu mol}$ 、 $\theta = -0.36(2) \text{ K}$ 、 $C = 1.839(5) \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{emu/Cu mol}$ であった。含有酸素量が減少するに伴いキュリー一定数が増大した。Srを10%置換した $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の帯磁率測定結果も図A3に示してある。その磁性は、Sr導入を行っていない試料とは異な

り、5～300 Kの広い範囲にわたって Curie-Weiss 則に従った。フィッティングの結果得られた値はそれぞれ、 $\chi_0 = 3.9(2) \times 10^{-5}$ emu/Cu mol、 $\theta = -1.40(1)$ K、 $C = 5.66(1) \times 10^{-2}$ K·emu/Cu mol、 $\mu_{\text{eff}} = 0.48 \mu_B$ であった。

[A1]

今後、様々な物理的な測定を行うことによって、1次元鎖としての特性が強いことが期待されるこの $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_z$ の詳細な構造、電子状態などを明らかにする必要がある。

B. Domenges, F. Abbattista, C. Michel, M. Vallino, L. Barbey, N. Nguyen, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **106** (1993) 271.

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの無理難題を押しつけたにも関わらず誠意を持ってご指導下さいました高野幹夫教授ならびに広井善二助教授に深く感謝いたします。研究をバックアップした興味深い物理測定を行っていただいた菅野了次助教授、武田隆史君、武田保雄教授、北岡良雄教授をはじめ研究室の皆さん、秋光純教授、門野良典さん、岡島治雄君、山下敦史君、石井康二君、横尾哲也君やその他大勢の秋光研究室の皆さん、藤森淳教授、溝川貴司さん、大谷槻男教授、池田靖訓助手、坂東尚周元教授、土井章教授、林真人君、高田潤教授、藤井達生さん、中西真さん、そして高田研究室の学生の皆さんにここをかりて感謝の意を表します。また、主に美酒を交わすことで研究を促進して下さいました福原実教授、草野圭弘さん、新苗稔展君、Niels Jakob Paulsen君、銭谷勇磁君、大石一城君、近藤篤郎君、光岡元弘さん、塩津家の皆さん、研究生生活を影から支えて下さいました小野直子さん、大山弘子さん、山本かをりさん、どうもありがとうございました。ありがたいご説教を頂いた固体化学、無機合成化学、磁性体講座の先輩・後輩の皆さん、特に松永貴信君、山田高広君、鍋島靖樹君、そして私の両親と多数の親友に、厚くお礼を申し上げます。最後に、研究指導をしていただいただけではなく私を本研究分科に導いて下さいました高田利夫教授のご冥福をお祈りします。

平成9年12月